TOME 17 N° 11 NOVEMBRE 1956

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM

ONDES DE DIFFUSION ET PRESSION OSMOTIQUE

Par RENÉ LUCAS,

École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles et Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — L'analyse de l'agitation thermique de translation de molécules d'une solution peut se faire en introduisant la notion d'onde de diffusion. Ces ondes sont caractérisées par une vitesse de phase et une vitesse de groupe qui s'expriment à partir du coefficient D de diffusion moléculaire. Les actions mécaniques subies par une paroi semi-perméable faisant obstacle au passage d'une catégorie de molécules (pression osmotique π) peut s'exprimer par la pression de radiation des ondes de diffusion de cette espèce moléculaire.

Dans le cas le plus général ou D varie avec la concentration et où des effets thermiques apparaissent par le mélange irréversible des corps en présence, les quantités nécessaires à l'évaluation de la pression osmotique sont calculées. Aux faibles concentrations on retrouve la loi de van't Hoff et il est possible de prévoir des écarts sérieux à cette loi aux fortes concentrations.

Dans le cas particulier où D est constant et où il n'y a pas d'effet thermique, la théorie donne une expression en bon accord avec la loi expérimentale de Raoult sur les variations de tension de vapeur des constituants d'un mélange binaire. La relation obtenue se traduit par une représentation graphique intéressante pour les applications à l'osmométrie.

Introduction. — Les actions osmotiques jouent un rôle essentiel dans les propriétés physiques et physico-chimiques des solutions. C'est pourquoi la pression osmotique, véritable question-clef, a fait l'objet de recherches approfondies de nombreux expérimentateurs et physiciens théoriciens. Depuis van 'tHoff qui proposa sa relation bien connue, plusieurs savants tels que Boltzmann, Nernst, H. A. Lorentz, Planck, W. Gibbs, Rayleigh, P. Langevin, Porter, Callendar, etc... ont consacré des mémoires théoriques à ce problème sans qu'il soit possible de l'envisager comme complètement résolu (1).

Nernst, considérant la pression osmotique comme le phénomène de base, envisage la diffusion moléculaire comme une conséquence de la pression osmotique, établissant une liaison directe entre les deux phénomènes.

Après avoir été l'élément essentiel de la théorie des solutions diluées (en faisant usage de la loi de van 'tHoff) la pression osmotique a été délaissée au profit de grandeurs thermodynamiques utilisant la notion de coefficient d'activité moléculaire. Sans nier l'intérêt de ces méthodes, il faut reconnaître qu'elles masquent notre ignorance et renoncent à l'analyse des mécanismes fondamentaux.

Le présent travail constitue une tentative pour donner une représentation de la pression osmotique en considérant la diffusion moléculaire comme le phénomène de base. Ce point de départ est donc à l'opposé de celui de Nernst. Nous introduirons la notion *d'ondes de diffusion* pour procéder à l'analyse de l'agitation thermique de translation des molécules. Les travaux de H. A. Lorentz [1] et ceux de L. Brillouin [2] relatifs aux actions mécaniques exercées sur les obstacles par les ondes élastiques mettent en œuvre les *pressions de radiation.* On peut étendre aux ondes de diffusion les mêmes formes de raisonnements. Il est ainsi possible de relier étroitement les notions d'ondes de diffusion, de paroi semi-perméable, et de pression osmotique.

I. — Ondes de diffusion.

— Dans une solution renfermant deux types de molécules 1 et 2 nous pouvons analyser l'agitation thermique de translation de chaque espèce moléculaire soit en

(1) Le lecteur trouvera dans le livre de J. DUCLAUX, *Traité de chimie physique appliquée à la biologie*, Hermann et Cie, Paris, 1938 une analyse très intéressante de ces mémoires.

imaginant des états de mouvements individuels entièrement incoordonnés (chaos moléculaire) soit en tenant compte de *l'association* des états de mouvements par l'effet des interactions. Dans ce dernier cas, particulièrement valable pour les états condensés, c'est le concept *d'ondes* qui est retenu pour l'analyse de l'agitation thermique.

Si l'on considère des écarts périodiques de la concentration c_1 (de l'espèce 1 par exemple) autour de sa valeur moyenne, la loi fondamentale de la diffusion moléculaire

$$D\Delta c_1 = \frac{\partial c_1}{\partial t}$$

montre que des altérations périodiques de fréquence ν de c_1 suivant des ondes planes, se propageront à la vitesse de phase $V = 2\sqrt{\pi D\nu}$. Nous désignerons par *ondes de diffusion* de telles ondes. Celles-ci possèdent une vitesse de groupe

$$U = \frac{\partial \nu}{\partial\left(\frac{\nu}{V}\right)} = 4\sqrt{\pi D\nu} = 2V.$$

Ces ondes de diffusion sont caractérisées par un amortissement considérable, mais l'agitation thermique procède d'un mécanisme d'entretien qui recrée de telles ondes à mesure qu'elles disparaissent. *Nous admettrons*, sans pouvoir le démontrer, *qu'il existe une relation de phase entre les ondes qui disparaissent et celles qui sont créées.*

Un tel processus est en tout point comparable à celui qui préside à l'entretien des ondes élastiques d'agitation thermique dans les solides, ou encore à l'entretien du rayonnement isotherme dans un milieu doué d'absorption pour les ondes lumineuses.

II. **Actions mécaniques des ondes de diffusion sur une paroi semi-perméable.** — Dans une enceinte fermée par un piston semi-perméable ne laissant passer que les molécules d'espèce 2 nous disposons sur la face externe du piston une couche liquide de molécules 2 et nous recherchons l'action mécanique exercée par les molécules d'espèce 1

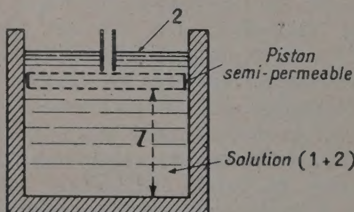


Fig. 1.

sur la paroi semi-perméable. Celles-ci ne peuvent franchir la paroi qui les réfléchit, en sorte que nous pouvons dire que cette *paroi* semi-perméable, « transparente » pour les ondes de diffusion relatives aux molécules n° 2 est *parfaitement réfléchissante pour les ondes de diffusion relatives aux molécules n° 1.*

Dans ces conditions la *pression osmotique* (en ce qui concerne son terme cinétique) peut être considérée *comme la pression de radiation des ondes de diffusion pour lesquelles la paroi semi-perméable est réfléchissante.*

La manière la plus sûre d'évaluer les actions de ces ondes est d'avoir recours aux propriétés de l'invariant de Boltzmann-Ehrenfest ainsi que l'a montré L. Brillouin à diverses reprises.

D'après Boltzmann un système périodique caractérisé par l'énergie E_{cin} pour un état vibratoire de fréquence ν obéit à la condition d'invariance $\frac{E_{\text{cin}}}{\nu} = \text{c}^{\text{te}}$ au cours d'une transformation *adiabatique*

On en déduit

$$\frac{\delta E_c}{E_c} = \frac{\delta \nu}{\nu}. \qquad (1)$$

Pour des ondes de diffusion dont les plans d'onde seraient parallèles à la surface du fond et à celle du piston distants de l on a

$$\nu = k\frac{V}{2l}$$

(k nombre entier, invariant lors d'une transformation adiabatique) d'où

$$\frac{\delta \nu}{\nu} = \frac{\delta V}{V} - \frac{\delta l}{l} \qquad (2)$$

et d'autre part

$$\mathrm{d}V = \frac{\partial V}{\partial \nu}\,\mathrm{d}\nu + \frac{\partial V}{\partial c_1}\,\mathrm{d}c_1$$

lorsque nous ferons varier progressivement la distance l en déplaçant le piston, c_1 représentant la concentration des molécules prisonnières. Si S est la surface du piston

$$Slc_1 = \text{C}^{\text{te}} \quad \text{d'où} \quad \frac{\delta l}{l} = -\frac{\delta c_1}{c_1}.$$

D'après (1) et (2)

$$\frac{\delta E_c}{E_c} = \frac{\nu}{V}\frac{\partial V}{\partial \nu}\frac{\delta \nu}{\nu} + \frac{c_1}{V}\frac{\partial V}{\partial c_1}\frac{\delta c_1}{c_1} = \frac{\delta \nu}{\nu}$$

par suite

$$\frac{\delta \nu}{\nu}\left(1 - \frac{\nu}{V}\frac{\partial V}{\partial \nu}\right) = -\left(1 + \frac{c_1}{V}\frac{\partial V}{\partial c_1}\right)\frac{\delta l}{l}.$$

Or

$$1 - \frac{\nu}{V}\frac{\partial V}{\partial \nu} = \frac{V}{U}$$

et

$$\frac{\delta E_c}{E_c} = -\frac{U}{V}\left[1 + \frac{c_1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta c_1}\right)_Q\right]\frac{\delta l}{l}.$$

La quantité $\left(\frac{\delta V}{\delta c_1}\right)_Q$ étant la dérivée prise pour une transformation adiabatique sans échange de chaleur.

Si l'on avait considéré des ondes stationnaires dont les plans d'onde auraient été orientés perpendiculairement à la surface du piston on aurait trouvé, par un raisonnement semblable

$$\frac{\delta E_c}{E_c} = -\frac{U}{V}\frac{c_1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta c_1}\right)_Q \frac{\delta l}{l}.$$

On en déduit que pour des ondes parfaitement diffusées suivant toutes les orientations le résultat devient

$$\frac{\delta E_c}{E_c} = -\frac{U}{V}\left[\frac{1}{3} + \frac{c_1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta c_1}\right)_Q\right]\frac{\delta l}{l}.$$

Tenant compte de $V = 2\sqrt{\pi D \nu}$ on en déduit

$$\frac{\delta E_c}{E_c} = -\frac{U}{V}\left[\frac{1}{3} + \frac{1}{2}\frac{c_1}{D}\left(\frac{\delta D}{\delta c_1}\right)_Q\right]\frac{\delta l}{l}.$$

Le facteur $\frac{U}{V} = 2$ est indépendant de ν ainsi que les autres termes du second membre. Il en résulte que pour un ensemble d'états vibratoires répartis selon un spectre de fréquence on aura

$$\delta E_c = -2\left[\frac{1}{3} + \frac{1}{2}\frac{c_1}{D}\left(\frac{\delta D}{\delta c_1}\right)_Q\right]\frac{\delta l}{l}\sum_\nu E_c$$

$\sum_\nu E_c$ représente l'énergie d'agitation thermique de translation des molécules d'espèce 1

$$\sum_\nu E_c = \mathcal{V}\mathcal{N}\frac{c_1}{M_1}\frac{3}{2}\frac{\mathcal{R}}{\mathcal{N}}T$$

($\mathcal{V}$ volume de la solution, $\mathcal{R}$ constante moléculaire des gaz, $\mathcal{N}$ nombre d'Avogrado, M_1 masse moléculaire, T température absolue).

$$\sum_\nu E_c = \mathcal{V}\frac{3}{2}\mathcal{R}T\frac{c_1}{M_1}$$

d'où

$$\frac{\delta E_c}{\mathcal{V}} = -\frac{\mathcal{R}Tc_1}{M_1}\left[1 + \frac{3}{2}\frac{c_1}{D}\left(\frac{\delta D}{\delta c_1}\right)_Q\right]\frac{\delta l}{l}. \quad (3)$$

La pression ϖ agissant sur le piston semi-perméable sera, en remarquant que

$$\delta E_c = -\varpi S\delta l$$

$$\varpi = \frac{\mathcal{R}Tc_1}{M_1}\left[1 + \frac{3}{2}\frac{c_1}{D}\left(\frac{\delta D}{\delta c_1}\right)_Q\right]. \quad (4)$$

On reconnaît de suite l'expression de la loi de van 't Hoff dans le cas limite des petites concentrations et l'expression précédente que j'ai donnée il y a quelques années [3] permet de prévoir des écarts à cette loi lorsque l'on aura affaire à des concentrations moyennes ou fortes.

L'étude de la pression ϖ sur la base de cette relation (4) présente de sérieuses difficultés. En effet la solution est soumise à une *pression hydrostatique* égale à ϖ. Lors d'une variation adiabatique du volume, la quantité $\left(\frac{\delta D}{\delta c_1}\right)$ devra s'exprimer à partir de

$$\mathrm{d}D = \left(\frac{\partial D}{\partial c_1}\right)_T \mathrm{d}c_1 + \frac{\partial D}{\partial p}\mathrm{d}\varpi + \frac{\partial D}{\partial T}\mathrm{d}T$$

où $\frac{\partial D}{\partial p}$ représente la dérivée de la diffusion par rapport à la pression p.

Par suite

$$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}c_1}\right)_Q = \left(\frac{\partial D}{\partial c_1}\right)_T + \frac{\partial D}{\partial p}\left(\frac{\mathrm{d}\varpi}{\mathrm{d}c_1}\right)_Q + \frac{\partial D}{\partial T}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}c_1}\right)_Q.$$

La condition exprimant le caractère adiabatique du changement s'obtiendra en formant la chaleur élémentaire $\mathrm{d}Q$ accompagnant une transformation par variation des paramètres indépendants et en faisant $\mathrm{d}Q = 0$.

Cette méthode introduit le paramètre $\frac{\partial D}{\partial p}$ sur lequel nous n'avons à l'heure actuelle aucune donnée expérimentale ; d'autre part on est ainsi conduit à une équation différentielle en $\frac{\mathrm{d}\varpi}{\mathrm{d}c_1}$ renfermant ce paramètre ce qui rend difficilement utilisable la relation (4).

Du point de vue expérimental il est important de remarquer que les propriétés des solutions sont (de manière quasi constante) étudiées *à pression constante* ou s'écartant peu de la pression atmosphérique. Il est hors de doute que la pression osmotique dépend de la pression hydrostatique exercée sur la solution — on peut par exemple citer des mélanges binaires dont la zone de démixtion peut être modifiée par action de la pression.

Il est donc préférable d'éviter le rôle d'une pression hydrostatique variable appliquée à la solution pour l'évaluation de la quantité $\left(\frac{\delta D}{\delta c_1}\right)_Q$.

On peut tourner la difficulté par la méthode suivante.

III. Pression osmotique d'une solution maintenue à pression hydrostatique constante. —

Constituons un récipient cylindrique muni d'une surface semi-perméable S solidaire du corps de pompe. Au-dessus de S nous disposons la solution étudiée et au-dessous de S se trouve un piston étanche P mobile. Par déplacement de P vers le bas nous pouvons faire passer les molécules n° 2 de la solution vers la partie inférieure. Les molécules n° 2 supposées à l'état liquide seront soumises à une pression hydrostatique négative — π, dans un état métastable (absence de formation de vapeur) que nous supposerons maintenu pendant la transformation élémentaire considérée. *C'est*

cette quantité π qui mesurera la pression osmotique de la solution étudiée.

Nous conviendrons de compter positivement la hauteur l_1 de la solution au-dessus de S dans le sens vertical ascendant et nous compterons positivement les déplacements δl_2 du piston dans le sens opposé.

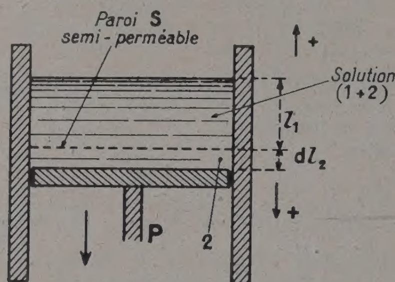


Fig. 2. — La paroi S semi-perméable est solidaire du corps de pompe.

Lors d'un déplacement adiabatique δl_2 du piston P ($\delta l_2 > 0$) l'opérateur fournit un travail mécanique $\pi S \delta l_2$ qui se retrouve sous deux formes : d'une part création (pour les molécules 2) d'une énergie potentielle récupérable de dilatation, et d'autre part modification de l'énergie thermique des ondes de diffusion des molécules 1 dans le volume occupé par la solution.

Pendant le déplacement δl_2 la quantité l_1 subit un accroissement δl_1.

Si l'on retranche du travail $\pi S \delta l_2$ la quantité $\frac{1}{2} S \delta l_2 \frac{\pi^2 \varkappa_{2Q}}{1 + \pi \varkappa_{2Q}}$ qui représente l'énergie potentielle de dilatation ($\varkappa_{2Q}$ compressibilité adiabatique des molécules 2) l'utilisation de la relation (3) donne

$$\frac{\pi S \, \delta l_2}{\mathcal{V}} \left(1 - \frac{\frac{\chi_{2Q}}{2} \pi}{1 + \chi_{2Q} \pi} \right) = - \frac{\mathcal{R} T c_1}{M_1} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{c_1}{D} \left(\frac{\partial D}{\partial c_1} \right)_Q \right] \frac{\delta l_1}{l_1}$$

$\mathcal{V}$ désignant le volume de la solution. Or $\mathcal{V} = S l_1$ d'où

$$\pi = \frac{\mathcal{R} T c_1}{M_1} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{c_1}{D} \left(\frac{\delta D}{\delta c_1} \right)_Q \right] \frac{1 + \chi_{2Q} \pi}{1 + \frac{1}{2} \chi_{2Q} \pi} \left(- \frac{\delta l_1}{\delta l_2} \right).$$

IV. — Calcul des chaleurs de transformation accompagnant une variation élémentaire de concentration. — Soit une solution constituée de la masse m_1 de molécules 1 et de la masse m_2 de molécules 2. Le volume de cette solution disposée dans le récipient muni du fond hémi-perméable est $v_s = \frac{m_1 + m_2}{\rho}$ (ρ masse spécifique). La concentration du corps n° 1 est $c_1 = \frac{m_1 \rho}{m_1 + m_2}$.

1) Ajoutons, à température constante, la masse δm_2 du corps 2 à la solution, c_1 varie de δc_1. Nous avons

$$\delta c_1 = - \frac{m_1 \rho}{m_1 + m_2} \delta m_2 + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial \rho}{\partial c_1} \delta c_1$$

d'où

$$\delta c_1 \left[1 - \frac{m_1 \rho}{m_1 + m_2} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c_1} \right] = \frac{- m_1 \rho}{(m_1 + m_2)^2} \delta m_2$$

$$\delta c_1 \left[1 - \frac{c_1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c_1} \right] = \frac{- m_1 \rho}{(m_1 + m_2)^2} \delta m_2.$$

Soit $\frac{\delta q}{\delta c_1}$ la quantité de chaleur à fournir par unité de masse du mélange et par unité de changement de concentration afin de maintenir constante la température. Il faudra céder la quantité de chaleur

$$(m_1 + m_2) \frac{\delta q}{\delta c_1} \delta c_1 = \frac{-1}{1 - \frac{c_1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c_1}} \frac{\delta q}{\delta c_1} \frac{m_1 \rho}{m_1 + m_2} \delta m_2.$$

2) Retirons de la solution la même masse δm_2 du corps n° 2 en déplaçant vers le bas le piston P, l'opération étant faite à température constante.

Le travail mécanique $\frac{\pi \, \delta m_2}{\rho_{2(-\pi)}}$ doit être effectué $\rho_{2(-\pi)}$ désignant la masse spécifique de 2 sous pressions $-\pi$.

3) Pendant cette opération réversible il a fallu fournir au système une certaine quantité de chaleur afin de maintenir la température constante. Soit $\frac{\delta q'}{\delta c_1}$ la quantité de chaleur à fournir ; par unité de masse du mélange et par variation unitaire de concentration du corps 1, nous avons ici $(m_1 + m_2) \frac{\delta q'}{\delta c_1} (- \delta c_1)$ pour cette quantité de chaleur fournie.

4) La mise sous pression $-\pi$ de la masse δm_2 à température constante a nécessité la cession au système d'une certaine quantité de chaleur. Si h_2 est le coefficient thermodynamique usuel cette quantité sera $h_2 \, \delta m_2 (-\pi) = \delta m_2 \, T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) \pi$

soit $\delta m_2 \frac{T \alpha_2 \pi}{\rho_2}$ (α_2 coefficient de dilatation thermique du corps 2).

5) On ramène de manière *isotherme* la masse δm_2 de la pression $-\pi$ à la pression extérieure (de valeur supposée négligeable vis-à-vis de π).

L'opérateur reçoit une certaine énergie due à la libération de l'énergie potentielle accumulée, ce qui peut s'exprimer en écrivant qu'il faut fournir au système l'équivalent changé de signe soit

$$- \frac{\delta m_2}{\rho_{2(-\pi)}} \frac{1}{2} \frac{\chi_2 \pi^2}{1 + \chi_2 \pi} = \frac{- \chi_2 \pi^2 \delta m_2}{2 \ \rho_2}$$

(χ_2 compressibilité isotherme).

6) La transformation précédente a exigé l'apport de la quantité de chaleur $\delta m_2 h_2 \pi$ égale et de signe opposé à celle du 4).

Le bilan des transformations restituant l'état initial est donc

$$0 = \frac{-m_1 \rho}{\left(1 - \frac{c_1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial c_1}\right)(m_1 + m_2)} \frac{\delta q}{\delta c_1} + \frac{\pi}{\rho_{2(-\pi)}} + \frac{m_1 \rho}{\left(1 - \frac{c_1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial c_1}\right)(m_1 + m_2)} \frac{\delta q'}{\delta c_1} - \frac{1}{\rho_2}\frac{\chi_2}{2}\pi^2.$$

Tenant compte de $c_1 = \dfrac{m_1 \rho}{m_1 + m_2}$

$$0 = -\frac{\delta q}{\delta c_1} + \frac{\delta q'}{\delta c_1} + \left[1 - \frac{c_1}{\rho}\left(\frac{\partial c_1}{\partial \rho}\right)_T\right]\left[\frac{\pi}{\rho_{2(-\pi)} c_1} - \frac{\chi_2 \pi^2}{2\rho_2 c_1}\right].$$

d'où l'on déduit le coefficient calorifique massique de changement unitaire de concentration de la solution par voie réversible.

$$\lambda = \frac{\delta q'}{\delta c_1} = \frac{\delta q}{\delta c_1} - \left[1 - \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial c_1}\right)_T\right]\left[\frac{\pi}{\rho_{2(-\pi)} c_1} - \frac{\chi_2 \pi^2}{2\rho_2 c_1}\right].$$

V. — **Transformation adiabatique élémentaire.** — Soit C la chaleur spécifique à pression constante de la solution λ le coefficient calorifique défini précédemment. Une transformation élémentaire réversible retirant de la solution à travers la paroi semi-perméable la masse δm_2 et s'accompagnant d'un changement δT de température exigerait la quantité de chaleur

$$\delta Q = (m_1 + m_2)(C\delta T + \lambda \delta c_1) - h_2 \pi \, \delta m_2.$$

Si la transformation se fait sans échange de chaleur $\delta Q = 0$ d'où

$$C\delta T + \lambda \delta c_1 - h_2 \pi \frac{\delta m_2}{m_1 + m_2} = 0.$$

De $c_1 = \dfrac{m_1 \rho}{m_1 + m_2}$ on déduit, pour une transformation adiabatique

$$\delta c_1 = \frac{-m_1 \rho}{(m_1 + m_2)^2} \delta m_2 + \frac{m_1}{m_1 + m_1}\left(\frac{\partial \rho}{\delta c_1}\right)_Q \delta c_1$$

d'où

$$\frac{\delta m_2}{m_1 + m_2} = -\frac{m_1 + m_2}{m_1 \rho}\left[1 - \frac{c_1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial c_1}\right)_Q\right]\delta c_1 = \frac{-\delta c_1}{c_1}\left[1 - \frac{c_1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial c_1}\right)_Q\right].$$

En remplaçant $\dfrac{\delta m_2}{m_1 + m_2}$ par cette valeur il vient

$$\left(\frac{\delta T}{\delta c_1}\right)_Q = \frac{-\lambda + h_2 \frac{\pi}{c_1}\left[1 - \frac{c_1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial c_1}\right)_Q\right]}{C}$$

VI. — **Évaluation de la dérivée adiabatique du cœfficient de diffusion.** — La solution demeurant à pression constante, le coefficient de diffusion moléculaire D dépend de deux paramètres qui sont la température T et la concentration c_1 du corps 1.

Lors d'une variation élémentaire de ces deux paramètres

$$\mathrm{d}D = \frac{\partial D}{\partial c_1}\mathrm{d}c_1 + \frac{\partial D}{\partial T}\mathrm{d}T$$

d'où

$$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}c_1}\right)_Q = \left(\frac{\partial D}{\partial c_1}\right)_T + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{c_1}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}c_1}\right)_Q.$$

D'après l'expression évaluée en V de $\left(\dfrac{\delta T}{\delta c_1}\right)_Q$ on en déduit

$$\left(\frac{\delta D}{\delta c_1}\right)_Q = \left(\frac{\partial D}{\partial c_1}\right)_T - \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{c_1} \frac{\lambda c_1 + h_2 \pi\left[1 - \frac{c_1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial c_1}\right)_Q\right]}{Cc_1}.$$

VII. — **Évaluation du rapport $\dfrac{\delta l_1}{\delta l_2}$ accompagnant une transformation élémentaire adiabatique.** — Ce rapport peut s'obtenir en exprimant que la masse totale des fluides reste constante lors de la transformation retirant la solution de la masse δm_2 du corps 2 à travers la paroi semi-perméable par déplacement du piston P.

La masse spécifique initiale ρ_0 de la solution devient par suite de la transformation

$$\rho_0 + \frac{\partial \rho}{\partial T}\delta T + \frac{\partial \rho}{\partial c_1}\delta c_1.$$

La masse spécifique du corps n° 2 soumis aux valeurs $-\pi$ de la pression et $T + \delta T$ de la température devient

$$\rho_{2(-\pi)} = \rho_{2,0} - \pi\frac{\partial \rho_2}{\partial p} + \frac{\partial \rho_2}{\partial T}\delta T.$$

La conservation de la masse totale s'exprime par

$$\rho_0 l_1 = \rho_{2(-\pi} \, \delta l_2 + \left(\rho_0 + \frac{\partial \rho}{\partial T}\delta T + \frac{\partial \rho}{\partial c_1}\delta c_1\right)(l_1 + \delta l_1).$$

Par suite, en négligeant les termes du second ordre

$$\frac{\delta l_1}{\delta l_2} = -\frac{1}{\rho_0}\left[\rho_2 - \pi\frac{\partial \rho_2}{\partial p} + \frac{l_1}{\delta l_2}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\delta T + \frac{\partial \rho}{\partial c_1}\delta c_1\right)\right].$$

En introduisant la quantité $\dfrac{\delta c_1}{\delta T}$ évaluée au paragraphe V

$$\frac{\delta l_1}{\delta l_2} = -\frac{1}{\rho_0}\left\{\rho_2 - \pi\frac{\partial \rho_2}{\partial p} + \left[\frac{\partial \rho}{\partial c_1} - \frac{\lambda c_1 + h_2 \pi\left[1 - \frac{c_1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\delta c_1}\right)_Q\right]}{Cc_1}\frac{\partial \rho}{\partial T}\right] l_1 \frac{\delta c_1}{\delta l_2}\right\}$$

or

$$l_1 \frac{\delta c_1}{\delta l_2} = \frac{\delta l_1}{\delta l_2}\left(\frac{l_1}{\delta l_1}\,\delta c_1\right) = -\frac{\delta l_1}{\delta l_2}\,c_1$$

car

$$l_1 c_1 = c^{te}.$$

d'où l'on déduit

$$-\frac{\delta l_1}{\delta l_2} = \frac{\frac{1}{\rho_0}\left(\rho_2 - \pi \frac{\partial \rho_2}{\partial p}\right)}{1 - \frac{c_1}{\rho_0}\frac{\partial \rho}{\partial c_1} + \frac{1}{\rho_0}\frac{\partial \rho}{\partial T}\frac{\lambda c_1 + h_2 \pi\left[1 - \frac{c_1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial c_1}\right)_Q\right]}{C}}.$$

L'évaluation des quantités figurant dans $\left(\frac{\delta D}{\delta c_1}\right)_Q$ ainsi que la connaissance de λ et de $\frac{\delta l_1}{\delta l_2}$ permettent en définitive de relier la pression π à un ensemble de grandeurs accessibles par l'expérience. Parmi ces grandeurs la dérivée isotherme du coefficient de diffusion avec la concentration $\frac{\partial D}{\partial c_1}$ d'une part, a dérivée de la chaleur de mélange $\frac{\delta q}{\delta c_1}$ d'autre part, jouent un rôle fondamental.

VIII. — **Cas des solutions idéales.** — Une circonstance particulièrement favorable se présentera pour simplifier les relations précédentes si les espèces moléculaires 1 et 2 sont très voisines l'une de l'autre — ce serait par exemple le cas de molécules ne différant l'une de l'autre que par des atomes isotopes.

Dans ce cas ρ et $\rho_{2,0}$ sont pratiquement égaux ; d'autre part il n'y a pas d'effet thermique sensible par mélange irréversible des deux espèces moléculaires $\frac{\delta q}{\delta c_1} = 0$. Le coefficient D de diffusion moléculaire ne dépend pas de la concentration c_1 et tend à s'identifier avec le coefficient d'autodiffusion, par suite $\frac{\partial D}{\partial c_1} = 0$.

On sait d'autre part que les solutions idéales vérifient bien la relation de Raoult selon laquelle les pressions de vapeur partielles des constituants 1 et 2 du mélange varient suivant une relation linéaire des concentrations moléculaires relatives. Cette loi de Raoult n'a été, jusqu'ici, justifiée que par l'expérience. Il est facile de constater que la loi de Raoult implique une loi de croissance de la pression osmotique avec la concentration beaucoup plus rapide que ne l'indique la loi de van 't Hoff. Il est donc particulièrement intéressant de voir ce que donnent les relations précédentes, dans le cas des solutions idéales, et d'en faire comparaison avec la loi de Raoult.

La quantité λ se simplifie. A des termes du second ordre près

$$\lambda = \frac{-\pi}{c_1\,\rho_{2(-\pi)}} + \frac{\chi_2\,\pi^2}{2\rho_2 c_1}$$

d'où

$$\lambda c_1 + h_2\,\pi = -\frac{\pi}{\rho_{2(-\pi)}} + \frac{\chi_2\,\pi^2}{2\,\rho_2} + h_2\,\pi.$$

Introduisant les paramètres thermodynamiques usuels

$$\alpha = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial T} \qquad \chi_2 = \frac{1}{\rho_2}\frac{\partial \rho_2}{\partial p} \qquad h_2 = -T\frac{\partial v}{\partial T} = -\frac{T\alpha}{\rho_2}$$

et remarquant que les propriétés thermodynamiques de la solution sont les mêmes que celles de l'espèce moléculaire n° 2, on pourra supprimer l'indice 2. La relation donnant $\frac{\delta l_1}{\delta l_2}$ se simplifie car $\frac{\delta \rho}{\delta c_1} = 0$.

$$-\frac{\delta l_1}{\delta l_2} = \frac{1 - \chi\pi}{1 + \frac{\alpha\pi}{C}\left(\frac{1}{\rho_{(-\pi)}} + \frac{T\alpha}{\rho} - \frac{\chi\pi}{2\,\rho}\right)}.$$

En remplaçant $\frac{c_1}{D}\left(\frac{\partial D}{\partial c_1}\right)_Q$ par sa valeur dans laquelle on fait $\left(\frac{\delta D}{\delta c_1}\right)_T = 0$ et remplaçant $\frac{1}{\rho_{(-\pi)}}$ par $\frac{1 + \chi\pi}{\rho}$ on obtient

$$\pi = \frac{\mathcal{R} T c_1}{M_1}\,\frac{1 + \frac{3}{2}\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial T}\frac{\pi}{\rho C}\left(1 + T\alpha + \chi\frac{\pi}{2}\right)}{1 + \frac{\alpha\pi}{\rho C}\left(1 + T\alpha + \frac{\chi\pi}{2}\right)}\,\frac{\left(1 + \frac{\chi}{\gamma}\pi\right)(1 - \chi\pi)}{1 + \frac{\chi\pi}{2\gamma}} \qquad (5)$$

en ayant remplacé $\varkappa_2$ par $\frac{\chi}{\gamma}$ (γ rapport des chaleurs spécifiques). Si l'on veut dégager les facteurs principaux agissant sur la variation de π avec la concentration on peut, en première approximation, négliger les termes en $\varkappa$ ainsi que le terme

$$\frac{\alpha\pi}{\rho C}\left(1 + T\alpha + \varkappa\frac{\pi}{2}\right)$$

devant l'unité, ce qui conduit à la *relation approchée* (*et dans le cas des solutions idéales*).

$$\pi = \frac{\frac{\mathcal{R}Tc_1}{M_1}}{1 - \frac{3}{2}\left(1 + T\alpha\right)\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial T}\frac{1}{\rho C}\frac{\mathcal{R}Tc_1}{M_1}}. \quad (6)$$

La pression osmotique se présenterait comme une fonction hyperbolique de la concentration et doit croître avec celle-ci beaucoup plus rapidement que ne l'indique la loi de van 't Hoff (en effet $\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial T}$ est toujours positif).

En vue d'une vérification graphique commode on peut mettre la relation (6) sous la forme suivante :

$$\frac{c_1}{\pi} = \frac{M_1}{\mathcal{R}T} - \frac{3}{2}(1 + T\alpha)\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial T}\frac{1}{\rho C}c_1 \quad (7)$$

d'après laquelle (toujours pour les solutions idéales) la quantité $\frac{c_1}{\pi}$ est fonction linéaire de la concentration.

IX. **Pression osmotique déduite des tensions de vapeur.** — Représentons selon le schéma ci-dessous la solution et le solvant (molécules 2) séparés par la paroi semi-perméable et en équilibre osmotique. Dans le voisinage de la paroi le solvant est sous pression négative dont la valeur absolue maximum représente la pression π définie antérieurement. Il est facile de constater le caractère stable d'un tel équilibre osmotique.

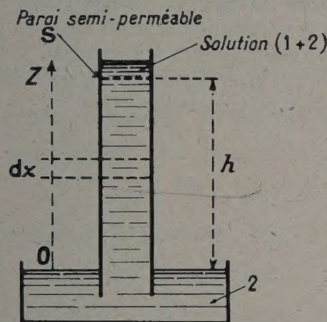


Fig. 3. — La solution surmonte la paroi semi-perméable S.

Si l'ensemble est à température uniforme, on peut relier la pression de vapeur p_2 des molécules 2 au niveau de la solution à la pression de vapeur saturante p_{02} et à la pression osmotique π. Réciproquement, si l'on connaît p_2 on pourra aisément en déduire π.

De la définition de la compressibilité χ du solvant [2] on déduit la relation entre sa masse spécifique ρ et la pression

$$\chi = -\frac{1}{v}\frac{\delta v}{\delta p} \quad \text{d'où} \quad \chi\,\delta p = \frac{\delta\rho}{\rho} \quad \mathrm{Lg}\frac{\rho}{\rho_0} = \chi p \quad \rho = \rho_0 e^{\chi p}$$

ρ_0 désignant la masse spécifique à pression normale du liquide 2. D'autre part

$$dp = -\rho g dz = \rho_0 g\, e^{\chi p}\, dz$$

(g accélération de la pesanteur).

De

$$dp\, e^{-\chi p} = \rho_0\, g\, dz$$

on déduit

$$\rho_0\, g\, h = -\int_0^P dp\, e^{-\chi p} = \frac{1}{\chi}\int_0^P e^{-\chi p}\, d(-\chi p)$$

P représentant la pression négative du solvant au niveau de la paroi semi-perméable ($\pi = -P$) d'où

$$h = \frac{1}{\rho_0\chi g}\left[e^{-\chi p}\right]_0^P = \frac{e^{\chi\pi} - 1}{\rho_0 g\chi}.$$

En développement limité on aura par suite

$$h = \frac{1}{\rho_0 g}\left(\pi + \frac{\chi}{2}\pi^2\right).$$

Si la vapeur du solvant (2) suit la loi des gaz parfaits on pourra relier sa pression p_2 au niveau de la solution et à la pression p_{02} au niveau de cote 0 par le calcul élémentaire classique $dp_{2z} = -\rho_{v2} g dz$ (ρ_{v2} masse spécifique de la vapeur).

Or

$$\frac{M_2\, p_{2z}}{\rho_2 v} = \mathcal{R}T \qquad \text{d'où} \qquad \frac{dp_{2z}}{p_{2z}} = \frac{-M_2 g}{\mathcal{R}T}\, dz$$

par suite

$$\mathrm{Lg}\frac{p_2}{p_{02}} = \frac{-M_2 g}{\mathcal{R}T}h = \frac{-M_2}{\mathcal{R}T\rho_0}\left(\pi + \frac{\chi}{2}\pi^2\right)$$

$$p_2 = p_{02}\, e^{-\frac{M_2}{RT\rho_0}\left(\pi + \frac{\chi}{2}\pi^2\right)}.$$

La loi de variation des pressions de vapeur, selon Raoult est $p_2 = p_{02}(1 - x)$ relation dans laquelle x est la proportion moléculaire du corps dissous n° 1

$$x = \frac{\frac{c_1}{M_1}}{\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2}}.$$

Si le mélange est constitué de masses M_1 et M_2 très voisines ($M_1 \approx M_2$) on aura

$$x = \frac{c_1}{c_1 + c_2}.$$

Posant

$$c_2 = \rho_0 - c_1 \qquad 1 - x = \frac{\rho_0 - c_1}{\rho_0}.$$

En identifiant les relations donnant p_2 d'après la valeur de π et par application de la loi de Raoult on déduit

$$p_{02}(1 - x) = p_{02}\frac{\rho_0 - c_1}{\rho_0} = p_{02}\,e^{-\frac{M_2}{RT\rho_0}\left(\pi + \frac{\chi}{2}\pi^2\right)}$$

d'où

$$\pi + \frac{\chi}{2}\pi^2 = \frac{\mathcal{R}T\rho_0}{M_2}\,\mathrm{Lg}\,\frac{\rho_0}{\rho_0 - c_1} \qquad (8)$$

Afin de prendre un exemple d'application numérique j'ai supposé que les espèces 1 et 2 en présence ont les constantes physiques du benzène pris à 20° C et pour lequel

$M_1 \approx M_2 = 78$ $\rho_0 = 0{,}879$ $\gamma = 1{,}44$
$\varkappa = 0{,}934\ 10^{-10}$ CGS $\alpha = 1{,}1\ 10^{-3}$
$C = 0{,}43 \times 4{,}18\ 10^7 = 1{,}797\ 10^7$ CGS

Dans le tableau suivant, π_R désigne la pression calculée suivant (8)

c_1 (g par cm³)	0	0,2	0,4	0,6	0,7	0,8	0,85
π_R (CGS)	0	$0{,}708.10^8$	$1{,}64.10^8$	$3{,}09.10^8$	$4{,}278.10^8$	$6{,}4.10^8$	$8{,}95.10^8$
$\frac{c_1}{\pi_R}$ (CGS)	$0{,}32.10^{-8}$	$0{,}282.10^{-8}$	$0{,}243.10^{-8}$	$0{,}194.10^{-8}$	$0{,}164.10^{-8}$	$0{,}125.10^{-8}$	$0{,}095.10^{-8}$

Le graphique (*fig* 4) ci-contre indique les variations de $\frac{c_1}{\pi_R}$ en fonction de c_1. On remarque de suite que dans un domaine considérable de variation de la concentration c_1 (jusqu'à plus de 80 % du maximum de celle-ci) la quantité $\frac{c_1}{\pi_R}$ varie de manière sensiblement linéaire comme le prévoit la relation (7)

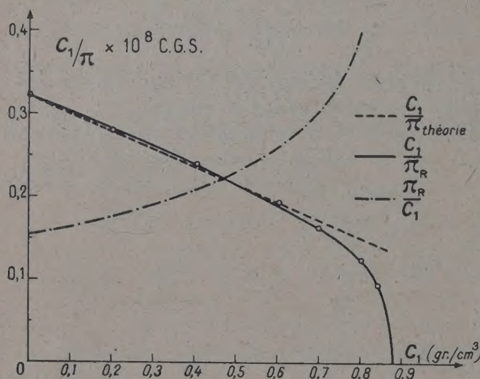


Fig. 4. — Courbes représentatives de $\frac{c_1}{\pi_R}$ et de $\frac{c_1}{\pi}$ d'après la relation approchée de la théorie, courbe de $\frac{\pi_R}{c_1}$. En abscisses concentrations (gr par cm³ de solution).

$$\frac{c_1}{\pi} = \frac{M_1}{\mathcal{R}T} - \frac{3}{2}(1 + T\alpha)\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial T}\frac{1}{\rho C}c_1$$

et conduit à attribuer au coefficient de température de la diffusion $\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial T}$ une valeur voisine de 18.10^{-3} par degré C.

Cette quantité est tout à fait de l'ordre de celles des quelques données expérimentales connues et s'accorde également avec l'ordre de grandeur déduit de la relation de Stokes-Einstein

$$D = \frac{\mathcal{R}T}{6\pi a\eta\mathcal{N}}$$

ce qui conduit à

$$\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial T} = \frac{\eta}{T}\frac{\partial \frac{1}{\eta}}{\partial T} \qquad (\eta \text{ viscosité}).$$

Il est remarquable de constater que ce coefficient varie relativement peu d'un liquide à un autre.

A titre de comparaison, le quotient $\frac{\pi_R}{c_1}$ de la pression calculée d'après (8) à la concentration c_1 a été porté sur la même figure. On voit combien ce dernier quotient s'écarte d'une représentation linéaire. On remarque également que la relation (7) ne fait pas prévoir une valeur *infinie* de la pression osmotique au voisinage du maximum de concentration comme l'exige la relation de Raoult. A vrai dire, une valeur infiniment grande pour π ne paraît pas physiquement acceptable. L'utilisation de la relation (5) plus rigoureuse réduirait les écarts aux grandes concentrations.

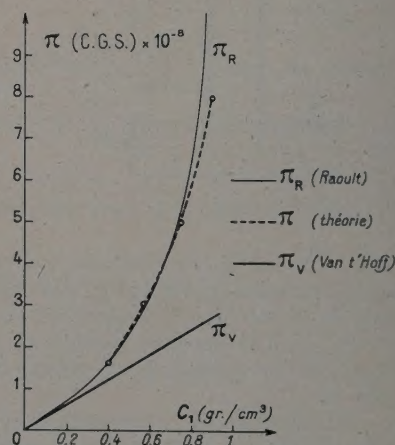


Fig. 5. — Courbes représentatives de la pression osmotique suivant la loi de van't Hoff π_v, d'après la loi de Raoult π_R, et d'après la théorie π : abscisses, concentrations (g par cm³ de solution).

La figure 5 représente les variations de pression osmotique d'après la loi de van 't Hoff d'après la loi de Raoult, et d'après la relation (6). Il y a accord satisfaisant entre les deux dernières valeurs calculées dans un large domaine de concentration. Ce n'est que pour les valeurs de c_1 dépassant 0,75 g/cm³ que la valeur calculée par la théorie des ondes de diffusion s'écarte (par valeur plus faible) de celle prévue par la loi de Raoult.

X. Intérêt de la représentation graphique de $\frac{c}{\pi}$ en fonction de c.

— Les constatations précédentes conduisent à examiner, pour diverses valeurs expérimentales, l'intérêt présenté par la représentation graphique proposée.

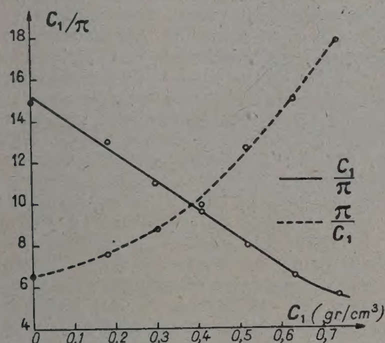


Fig. 6. — Courbes représentatives de $\frac{c_1}{\pi}$ (trait plein) et de $\frac{\pi}{c_1}$ (pointillé) en fonction de c_1. En abscisses concentrations (en g par cm³ de solution) de saccharose dans l'eau.

Les figures 6 et 7 montrent les courbes représentatives de $\frac{c}{\pi}$ et de $\frac{\pi}{c}$ en fonction de c dans le cas de solutions aqueuses de saccharose et de glucose pour un domaine considérable de variations de concentrations. Ces valeurs sont empruntées à Berkeley et Hartley (4).

On constate que la loi de forme $\frac{c}{\pi} = A + Bc$ est beaucoup mieux adaptée à la représentation des résultats que la disposition habituelle qui consiste à représenter $\frac{\pi}{c}$ en fonction de c. Du point de vue de la détermination des masses moléculaires par osmométrie nous pouvons donc insister sur les avantages de ce nouveau mode de représentation. Les valeurs expérimentales connues avec le plus de précision (solutions plus concentrées) jouent un rôle plus efficace et plus certain pour obtenir, à concentration nulle, le point d'intersection fournissant la masse moléculaire cherchée.

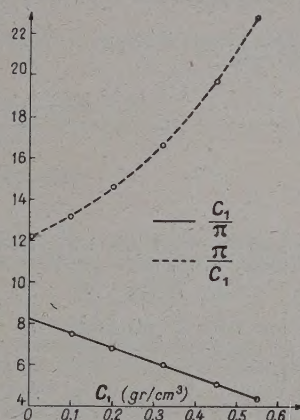


Fig. 7. — Courbes analogues à celles de la figure 6. Corps dissous, glucose en solution aqueuse.

XI. Conclusions.

— La méthode d'étude proposée pour la pression osmotique conduit à donner de celle-ci une représentation nouvelle beaucoup plus précise et satisfaisante que l'analogie entre les gaz et le corps dissous utilisée par van 't Hoff.

Tout en retrouvant la loi de van 't Hoff aux grandes dilutions nous avons montré les raisons d'être des écarts importants entre cette loi et celle valable pour les solutions concentrées idéales.

Une comparaison a été faite entre la pression osmotique d'après notre théorie (cas des solutions idéales) et celle prévue par application de la loi de Raoult. Cette comparaison conduit à une concordance très satisfaisante dans un large domaine de concentration (jusqu'à 80 % du maximum de celle-ci.)

La comparaison entre les modes de représentation des résultats expérimentaux, soit $\frac{\pi}{c}$ en fonction de c, soit $\frac{c}{\pi}$ en fonction de c, montre un avantage sérieux en faveur de ce dernier. Dans le cas des solutions idéales on peut le recommander pour les applications de l'osmométrie à la détermination des masses moléculaires. Le problème des solutions non idéales, plus complexe, peut être abordé à partir des résultats contenus dans le présent travail. Nous pensons fournir un article sur ce sujet dans le cadre de la présente théorie.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1956.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux :

DUCLAUX (J.), *Traité de chimie physique*, Hermann et Cie, Paris, 1938.

BRUHAT (G.), *Thermodynamique*, Masson et Cie, 1942.

DARMOIS (E.), *L'état liquide de la matière*, Albin Michel, 1943.

EMSCHWILLER (G.), *Chimie physique*, t. II, Presses Universitaires, Paris, 1951.

[1] LORENTZ (H. A.), *Proc. Amsterdam*, 1917 **19**, 1324.

[2] BRILLOUIN (L.), *Ann. Ec. Norm.* (3), 1920, **37**, 408 ; *Les tenseurs*, Masson, 1938.

[3] LUCAS (R.), Théorie ondulatoire de la pression osmotique, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **214**, 25 et 36 ; *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 395.

[4] BERKELEY et HARTLEY, *Phil. Trans.*, 1906, A **206**, 481 ; *Proc. Roy. Soc.*, 1909, A **209** et 1916 **92**, 477.

REVUE DES LIVRES

TOWNES (C. H.) et SHAWLOW (A. L.), **Spectroscopie des ondes ultracourtes.** (Microwave Spectroscopy.) 1 vol., 15 × 23 cm, 698 p., McGraw-Hill, New-York, 1955, 12,50.

Cet ouvrage admirable à tous égards, est dû à l'un des grands maîtres de la spectroscopie microhertzienne, Townes, dont les travaux fondamentaux dans ce domaine sont universellement connus, et à l'un de ses élèves. Les auteurs ont réussi à présenter une extraordinaire richesse de matériel avec un don pédagogique allié à un souci de rigueur digne de tous éloges.

Il suffira d'indiquer les principales têtes de chapitres pour se rendre compte de l'intérêt exceptionnel de ce livre. Les spectres de rotation de molécules diatomiques font l'objet du chapitre 1. Le chapitre 2 est consacré aux molécules polyatomiques linéaires. Les chapitres 3 et 4 traitent des molécules assimilables à des gyroscopes symétriques et asymétriques. Le chapitre 5 est consacré aux spectres atomiques. Chapitre 6 : Structure hyperfine quadrupolaire dans les molécules. Chapitre 7 : Molécules douées de moment cinétique électronique. Chapitre 8 : Structure hyperfine magnétique dans les spectres moléculaires. Chapitre 9 : Interprétation des constantes de couplage hyperfin à l'aide de la structure moléculaire et des moments nucléaires. Chapitre 10 : Effets Stark dans les spectres moléculaires. Chapitre 11 : Effets Zeeman dans les spectres moléculaires. Chapitre 12 : Spectre de l'ammoniac et mouvements entravés. Chapitre 13 : Profils et largeurs des raies spectrales. Chapitre 14 : Éléments et technique des circuits microhertziens. Chapitre 15 : Spectrographes microhertziens. Chapitre 16 : Ondes millimétriques. Chapitre 17 : Mesure et contrôle de fréquence. Chapitre 18 : Utilisation de la spectroscopie microhertzienne dans l'analyse chimique. Les 7 appendices sont consacrés respectivement aux intensités des composantes de structure hyperfine et aux énergies dues aux interactions quadrupolaires nucléaires, aux interactions quadrupolaires nucléaires dans les molécules linéaires et dans les gyroscopes symétriques, aux coefficients relatifs aux niveaux énergétiques d'un gyroscope légèrement asymétrique, aux niveaux énergétiques d'un rotateur rigide, aux transitions rotationnelles, aux constantes moléculaires mises en jeu dans les spectres microhertziens et, enfin, aux propriétés des noyaux stables (abondance, masses et moments). Une bibliographie fort complète et un tableau de constantes fondamentales et des facteurs de conversion terminent cet ouvrage singulièrement riche et d'une clarté exceptionnelle.

Nous recommandons ce livre aux lecteurs français en soulignant une fois de plus l'intérêt qu'il présente au double point de vue scientifique et didactique.

T. KAHAN.

KLAGES (Gerhardt), **Introduction à la physiques des microondes.** (Einführung in die Microwellenphysik.) 1 vol., XI + 280 pages, 15 × 23,5 cm. Éditions D. Steinkopff, Darmstadt, 1956, 29 DM.)

Les hyperfréquences trouvent actuellement des applications de plus en plus étendues, non seulement dans les diverses branches de la physique, mais également en chimie, voire en biologie et en médecine. Aussi l'ouvrage présenté ici se propose-t-il de familiariser le chercheur avec cette technique, hybride de l'optique et de la radioélectricité.

Les six chapitres du livre comportent les sujets suivants : Ch. 1 : Lignes de transmission. Ch. 2 : Guides d'ondes. Ch. 3 : Circuits résonnants et cavités. Ch. 4 : Oscillateurs et détecteurs. Ch. 5 : Appareils et méthodes de mesures. Ch. 6 : Radiateurs d'ondes (cornets, miroirs, lentilles, antennes diélectriques et fentes). Le tout paraît former un ensemble assez complet et équilibré : au chapitre 5 par exemple, on trouve les lignes de mesure (ligne à sonde et ligne à écrasement), les ponts (T, Y et T magique), les coupleurs directionnels, les transformateurs d'impédances, les déphaseurs, les atténuateurs et les ondemètres, avec leurs descriptions et leurs modes d'emploi, puis quelques paragraphes sur la mesure des fréquences (étalons de fréquence, spectrographes hyperfréquences, stabilisation de la fréquence, horloges moléculaires) et enfin les mesures des constantes diélectriques.

Une bonne bibliographie termine l'ouvrage, dont on peut penser qu'il atteint son but, en évitant à la fois d'être trop élémentaire et superficiel, ou au contraire trop théorique et trop mathématique.

M. JESSEL.

ESSIG (Jean), **Douze, notre dix futur.** (1 vol., 14 × 22 cm, 172 pages, Dunod, Paris, 1955, 450 F.)

L'auteur passe en revue les avantages présentés par un système de numération à base douze par rapport au système actuel.

Il insiste sur le fait que non seulement serait nécessaire une refonte des tables de calculs mais également une transformation des systèmes d'unités, qu'il étudie d'ailleurs.

Examen très fouillé de la question, ce livre nous présente à la fois les avantages incontestables et les inconvénients de ce système sous une forme qui ne rebute jamais.

R. BUVET.

THÉORIE CINÉTIQUE DES PLASMAS HOMOGÈNES FAIBLEMENT IONISÉS

III. L'opérateur de collision dans le cas du gaz de Lorentz imparfait.

Par MICHEL BAYET,
Faculté des Sciences, Toulouse.
JEAN-LOUP DELCROIX,
École Normale Supérieure, Laboratoire de Physique, Paris.
et JEAN-FRANÇOIS DENISSE,
Observatoire de Paris, Section d'Astrophysique.

Sommaire. — On poursuit l'étude entreprise précédemment [1], [2], en tenant compte, au premier ordre en m/M, des échanges d'énergie entre les électrons et les molécules (modèle du « gaz de Lorentz imparfait »).

Les nouveaux termes ainsi introduits ont une action négligeable sur la relaxation des anisotropies, mais déterminent la forme de la partie isotrope de la fonction de distribution des vitesses électroniques $f(v)$. On définit alors les fonctions propres du nouvel opérateur de collision $J(f)$ relatif a une fonction isotrope, et on donne la méthode de calcul de ces fonctions et des valeurs propres associées.

L'application de ces résultats à l'étude de la partie isotrope de la fonction f fait l'objet de l'article IV.

I. **Généralités.** — Dans deux articles précédents, [1], [2], nous avons développé de façon approfondie une théorie des plasmas homogènes faiblement ionisés, basée sur le modèle dit du gaz de Lorentz parfait. Dans ce modèle, on suppose que la masse m des électrons est infiniment petite devant la masse M des molécules, et, de ce fait, on néglige tous les termes contenant le rapport $\frac{m}{M}$. On néglige notamment les échanges d'énergie entre les électrons et les molécules lors des chocs élastiques. Dans ces conditions, si un champ électrique fournit chaque seconde aux électrons une énergie P, le gaz d'électrons va s'échauffer continuellement puisqu'on n'a prévu aucun mécanisme de perte d'énergie, et il est donc impossible d'atteindre un état d'équilibre. Il est certain que ceci est contraire à l'expérience. De plus, il résulte de cette théorie qu'au bout d'un certain temps, la fonction de distribution des vitesses électroniques est profondément modifiée de sorte qu'on ne peut plus considérer l'action du champ électrique comme une perturbation faible et que la méthode de résolution de l'équation de Boltzmann que nous avons utilisée tombe en défaut.

En fait, les électrons perdent de l'énergie : par choc élastique sur les molécules de gaz ; par choc inélastique avec excitation ou ionisation de ces molécules ; par rayonnement électromagnétique.

Il est certain que c'est le premier de ces trois phénomènes qui est le plus important si l'on se borne à l'étude des gaz pas trop chauds (10 000 °K par exemple). C'est d'ailleurs le moins difficile à étudier de façon quantitative ; en effet, l'influence des chocs élastiques peut être décrite sans faire intervenir d'autre propriété particulière du gaz considéré que la masse de ses molécules et la loi de force électron-molécule.

C'est pourquoi, dans ce troisième article, nous étudierons de façon approfondie les phénomènes dus aux chocs élastiques en négligeant les autres causes de perte d'énergie. Cette étude sera faite de façon classique en supposant que l'interaction électron-molécule est décrite par une loi de force centrale. Le but de cette théorie est essentiellement de répondre aux deux questions suivantes :

1) Les chocs élastiques sont-ils toujours suffisants pour permettre un état d'équilibre quelles que soient la loi de force considérée et l'intensité du champ électrique appliqué ?

2) Quand il y a équilibre, quelles sont les lois que suivent cet équilibre : « Température électronique » d'équilibre ? Fréquences de relaxation ?

II. **Principes généraux de l'étude des chocs élastiques dans le modèle de Lorentz imparfait.** — Le rapport $\frac{m}{M}$ étant maintenant supposé petit, mais non nul (gaz de Lorentz imparfait), l'intégrale des chocs J n'a plus les propriétés remarquablement simples que nous avions trouvées dans le cas du gaz de Lorentz parfait et qui se traduisaient par les formules :

$$J(a) = 0 \tag{1}$$

$$J(aC_{lm}) = -a\nu_l C_{lm} \tag{2}$$

$$J(aS_{lm}) = -a\nu_l S_{lm} \tag{3}$$

a étant une fonction isotrope quelconque de la vitesse.

Nous devons maintenant exprimer cette intégrale au moyen de la formule générale :

$$J(f) = \iiiint\!\!\int (f'F' - fF) g\, p dp\, d\varepsilon\, d\underline{V}. \qquad (4)$$

Le calcul nécessite donc la connaissance de la fonction de distribution $F(\vec{V})$ des vitesses des molécules. Nous supposerons que F est isotrope et maxwellienne à la température T.

$$F(\vec{V}) = N\left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp.\left(-\frac{MV^2}{2kT}\right). \qquad (5)$$

Ceci veut dire que le gaz des molécules est pratiquement en équilibre thermodynamique à la température T, c'est-à-dire que la puissance transmise des électrons aux molécules, puis des molécules à une source extérieure de température T est relativement faible. Ceci n'impose pas que les électrons soient aussi à la température T parce que, d'une part, leur nombre est faible ; d'autre part, l'échange d'énergie entre les électrons et les molécules se fait mal.

Il est évident que le calcul approché de J, fait en supposant que $\frac{m}{M}$ est petit mais non nul, va conduire à des termes correctifs en $\frac{m}{M}$ dans les formules (1), (2) et (3) et donnera :

$$J(a) = O_1\left(\frac{m}{M}\right) \qquad (6)$$

$$J(aC_{lm}) = -a\nu_l C_{lm}\left[1 + O_2\left(\frac{m}{M}\right)\right], \quad l > 0 \qquad (7)$$

$$J(aS_{lm}) = -a\nu_l S_{lm}\left[1 + O_3\left(\frac{m}{M}\right)\right], \quad l > 0. \qquad (8)$$

O_1, O_2, O_3 étant trois termes correctifs infiniment petits avec $\frac{m}{M}$, on voit que pour les fonctions sphériques anisotropes la correction est faible en valeur relative tandis que pour les fonctions isotropes, elle est fondamentale du fait que pour ces fonctions, on a

$$J(a) = 0 \text{ pour } \frac{m}{M} = 0.$$

Il paraît donc raisonnable, et c'est ce que nous ferons, de négliger O_2 et O_3 et de ne tenir compte que de O_1. Physiquement, cela revient à admettre que la relaxation des anisotropies s'opère de la même façon, que $\frac{m}{M}$ soit nul ou simplement très petit, et que la seule modification que nous introduisons concerne l'évolution de la partie isotrope de la fonction de distribution.

L'expression de $J(a) = O_1$ peut se déduire de la valeur de l'intégrale $\iiint J(a)\, d\underline{v}$ donnée par Chapman et Cowling [3] :

On obtient par dérivation :

$$J(a) = \frac{m}{M}\frac{1}{v^2}\frac{\partial}{\partial v}\left[\nu_1 v^3\left(a + \frac{kT}{mv}\frac{\partial a}{\partial v}\right)\right]. \qquad (9)$$

En fait, nous donnerons dans une publication ultérieure un calcul plus direct de cette formule. Dans la parenthèse qui y figure, le premier terme existerait seul si les molécules, tout en étant de masse finie étaient immobiles avant le choc, le deuxième terme tient compte de leur agitation thermique.

On peut maintenant former le système d'équations aux dérivées partielles équivalent à l'équation de Boltzmann de la même façon que précédemment mais tout en tenant compte de la formule (9). Si on néglige comme nous l'avons dit les termes correctifs tels que O_2 et O_3, on voit que les seules équations modifiées sont les équations (28), (40), (68) de nos articles précédents [1], [2], relatives aux termes isotropes qui s'écrivent maintenant :

$$\dot{a}_{00} = J(a_{00}) \qquad (10)$$

$$\dot{b}_{00} = J(b_{00}) \qquad (11)$$

$$\dot{c}_{00} = D_{00} - 2\omega E_{00} \sin 2\omega t + 2\omega F_{00} \cos 2\omega t + J(c_{00}). \qquad (12)$$

Pour étudier ces équations aux dérivées partielles il semble indiqué d'utiliser encore la méthode qui consiste à rechercher les fonctions et les valeurs propres de l'opérateur J, lequel n'est cette fois défini au moyen de la formule (9) que sur l'espace des fonctions isotropes. Une méthode analogue a d'ailleurs été également indiquée par Holstein [4] à propos de la résolution de l'équation de Boltzmann.

Nous montrerons que dans les cas les plus courants ces fonctions propres forment une suite discrète constituant une base complète et que les valeurs propres correspondantes ($-\lambda_i$) sont toutes négatives sauf la première d'entre elles λ_0 qui est nulle ; la fonction propre associée à λ_0 est la fonction maxwellienne. Par suite, étant donné une distribution isotrope quelconque, on pourra l'analyser en la décomposant suivant la base des fonctions propres, c'est-à-dire *en une série comprenant un premier terme maxwellien et une série de fonctions non maxwelliennes. A chacun de ces écarts à la distribution maxwellienne correspond une loi de relaxation en* $e^{-\lambda_i t}$; cette méthode permet donc d'étudier l'évolution dans le temps d'une distribution quelconque et de prévoir en l'absence de champ comment elle tend vers la distribution maxwellienne. De façon générale, on montrera que cette évolution dépend fortement de la forme de l'interaction entre les électrons et molécules.

En présence d'un champ électrique, nous développerons chacune des fonctions a_{00}, b_{00}, c_{00}, D_{00}, E_{00} en série de fonctions propres et nous remplacerons ainsi chacune des équations (10), (11), (12)

par une suite infinie d'équations différentielles ordinaires par rapport au temps. La solution de ce système décrit complètement le comportement de la fonction de distribution des électrons en présence de champ électrique.

III. Étude du nouvel opérateur J ; Valeurs propres, fonctions propres. — L'équation aux valeurs propres du nouvel opérateur de collision s'écrit en appelant y les fonctions propres et $-\lambda$ les valeurs propres :

$$J(y) = -\lambda y. \tag{13}$$

Soit d'après (9) :

$$\frac{m}{M}\frac{1}{v^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\left[\nu_1 v^3\left(y + \frac{kT}{mv}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}v}\right)\right] + \lambda y = 0. \tag{14}$$

Pour mettre l'équation sous une forme canonique avec une variable sans dimension, faisons les changements de variable et de paramètre :

$$v = v_0 u \qquad v_0^2 = \frac{2kT}{m}. \tag{15}$$

$$\lambda = \mu\frac{m}{M}. \tag{16}$$

Il vient :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\left[\nu_1 u^3\left(y + \frac{1}{2u}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}u}\right)\right] + \mu u^2 y = 0 \tag{17}$$

ou

$$\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}u^2} + \left(2u + \frac{2}{u} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\operatorname{Log}\nu_1\right)\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}u} + \left(6 + 2u\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\operatorname{Log}\nu_1 + \frac{2\mu}{\nu_1}\right)y = 0. \tag{18}$$

On remarque tout d'abord que la forme de cette équation ne dépend plus que de la fonction $\nu_1(u)$; elle ne dépend pas de $\frac{m}{M}$; il en résulte que *les valeurs propres initiales λ sont proportionnelles à $\frac{m}{M}$.*

Ceci dit, pour définir des fonctions propres et des valeurs propres, il nous faut imposer à y dans (18) des conditions aux limites surabondantes. L'intervalle d'intégration s'étendant de $u = 0$ à $u = \infty$ qui sont deux points singuliers, la discussion dépendra essentiellement de la forme que prendra la fonction $\nu_1(u)$ pour $u \to 0$ et $u \to \infty$; on sait [5] que si on admet entre les électrons et les molécules une loi de force centrale en $\frac{1}{r^s}$ depuis $r = 0$ jusqu'à $r \to \infty$, on trouve une expression de ν_1 :

$$\nu_1 = \nu_0 u^n \tag{19}$$

ν_0 étant une constante et l'exposant n dépendant de s selon la relation

$$n = \frac{s-5}{s-1} \tag{20}$$

les valeurs correspondantes remarquables de n et s sont représentées dans le tableau I :

TABLEAU I

s	1	2	3	5	$+\infty$
n	$-\infty$	-3	-1	0	1

En fait, on ne peut pas admettre que la loi de force ait une expression aussi simple dans tout le domaine de $r = 0$ à $r = \infty$ et il en résulte une expression de ν_1 en fonction de u certainement plus complexe que celle représentée par la formule (19).

Pour analyser d'un peu plus près les phénomènes de façon générale, on peut énoncer les deux règles suivantes :

I) L'expression de ν_1 au voisinage de $u = 0$ est déterminée par la forme de la force d'interaction à très grande distance.

Cette règle tombe en défaut dans le seul cas où la force d'interaction est constamment attractive (interaction électrons-ions positifs par exemple) ; elle est satisfaite dans tous les autres cas car les électrons de faible vitesse ne pénètrent jamais dans les régions de potentiel même faiblement répulsif.

II) L'expression de ν_1 au voisinage de $u = \infty$ se détermine par la forme de la force d'interaction à très courte distance sauf quand la force d'interaction à grande distance dérive d'un potentiel coulombien ou d'un potentiel à variation encore plus lente ($s \leqslant 2$). Cette proposition est démontrée en appendice.

Dans le cas de l'interaction à grande distance, la force électron-molécule est en général due au dipôle induit et correspond à $s = 5$. On pourrait aussi envisager le cas $s = 3$ (molécules ayant un moment permanent). Mais on doit exclure le cas $s \leqslant 2$ (en particulier molécules ionisées) ; nous référant au tableau de correspondance entre n et p nous ferons l'hypothèse générale au voisinage de $u = 0$

$$\boxed{\nu_1 \sim \nu_0' u^{n'} \text{ quand } u \to 0 \text{ avec } -3 < n' < 0.} \tag{21}$$

Le cas de l'interaction à courte distance est plus difficile à étudier de façon générale ; c'est d'ailleurs la région où une théorie purement classique est en défaut ; on sait toutefois que dans cette région la force est à variation rapide ; nous reportant à nouveau au tableau de cosrespondance entre n et p, nous ferons alors une deuxième hypothèse :

$$\boxed{\nu_1 \sim \nu_0'' u^{n''} \text{ quand } u \to \infty \text{ avec } 0 < n'' < 1.} \tag{22}$$

***

Nous pouvons maintenant étudier les deux points singuliers de l'équation (18). Tout d'abord au voisinage de $u = 0$, nous pouvons écrire (18) sous la forme :

$$\frac{d^2y}{du^2} + P\frac{dy}{du} + Qy = 0 \qquad (23)$$

avec

$$P = \frac{n' + 2}{u} + 2u$$

$$Q = 6 + 2n' + \frac{2\mu}{\nu_0' u^n}.$$

Nous pouvons dans Q négliger le terme $\frac{2\mu}{\nu_0' u^{n'}}$ devant $6 + 2n'$ sauf quand $n' = 0$; ceci est d'ailleurs mathématiquement nécessaire car quand n' n'est pas entier, ce terme introduit de graves complications analytiques. En effet, Q n'est alors pas développable en série au voisinage de $u = 0$; remplaçons donc Q par l'expression approchée :

$$Q = 6 + 2n' \quad \text{pour} \quad -3 < n' < 0.$$

Quand $n' = 0$, nous garderons l'expression complète de Q.

Dans les deux cas, nous sommes amenés à discuter une singularité régulière par la méthode de Fuchs ; l'équation aux indices est :

$$r^2 + (n' + 1)r = 0$$

dont les racines sont :

$$r' = 0, \qquad r'' = -(n' + 1).$$

Il convient de faire une discussion suivant les valeurs de n'.

Cette discussion étant fastidieuse, nous la résumerons dans le tableau II avec les notations suivantes :

r_{I} plus grande racine de l'équation aux indices,

r_{II} plus petite racine de l'équation aux indices,

$y_{\text{I}} = u^{r_{\text{I}}}(a_0 + a_1u + \ldots.)$ intégrale de (23) correspondant à r_{I},

y_{II} deuxième intégrale de (23) indépendante de y_{I} ; on sait que quand $r_{\text{I}} - r_{\text{II}}$ n'est pas entier, y_{II} s'obtient à partir de r_{II} de même la façon que y_{I} ; tandis que si $r_{\text{I}} - r_{\text{II}}$ est entier, on obtient en général y_{II} par une méthode de variation des constantes à partir de y_{I} sous la forme

$$y_{\text{II}} = y_{\text{I}} \int \frac{e^{-\int P\,du}}{y_{\text{I}}^2}\, du. \qquad (24)$$

Nous désignerons enfin par $0(y_{\text{I}})$ et $0(y_{\text{II}})$ des quantités équivalentes à y_{I} et y_{II} au voisinage de $u = 0$.

TABLEAU II

n'	r_{I}	r_{II}	$0(y_{\text{I}})$	$0(y_{\text{II}})$
$n' = 0$	0	-1	1	$\frac{1}{u}$
$0 > n' > -1$	0	$-(n' + 1)$	1	$\frac{1}{n'+1}$
$n' = -1$	0	0	1	Log u
$-3 < n' < -1$	$-(n' + 1)$	0	$u^{-(n+1)}$	1

Nous pouvons résumer ces résultats de la façon suivante :

— pour $-1 \leqslant n' \leqslant 0$

y_{I} est finie pour $u = 0$

y_{II} est infinie pour $u = 0$;

— pour $-3 < n' < -1$

y_{I} et y_{II} sont toutes deux finies pour $u = 0$.

Pour définir des fonctions propres, nous imposerons donc la condition suivante :

$-1 \leqslant n' \leqslant 0$	y reste finie pour $u = 0$
$-3 < n' < -1$	$\frac{dy}{du} = ky$ pour $u = 0$
k constante choisie *a priori* pour chaque valeur de n'.	

(25)

Dans les deux cas, la condition homogène choisie détermine y à un facteur près. Il suffira d'imposer une deuxième condition homogène pour $u = \infty$ pour que les conditions soient surabondantes et définissent des valeurs propres et des fonctions propres.

Étudions donc maintenant ce qui se passe au voisinage de $u = \infty$ et pour ceci, faisons d'abord le changement de variable : $u = \frac{1}{t}$ ce qui ramène la singularité à l'origine, l'équation (18) devient :

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \left(\frac{d}{dt}\text{Log}\,\nu_1 - \frac{2}{t^3}\right)\frac{dy}{dt} + \left(\frac{2\mu}{\nu_1 t^4} + \frac{6}{t^4} - \frac{2}{t^3}\frac{d}{dt}\text{Log}\,\nu_1\right)y = 0 \qquad (26)$$

qu'on peut encore écrire :

$$\frac{d^2y}{dt^2} + P\frac{dy}{dt} + Qy = 0 \qquad (27)$$

et compte tenu de l'hypothèse (22), on a :

$$P = -\frac{2}{t^3} - \frac{n''}{t}$$
$$Q = \frac{6 + 2n''}{t^4} + \frac{2\mu}{\nu_0'' t^{4-n''}}. \qquad (28)$$

Pour les mêmes raisons que précédemment, nous remplacerons (27) par une équation approchée en

mettant Q sous la forme simplifiée

$$Q = \frac{6 + 2n''}{t^4} \qquad 1 \geqslant n'' > 0.$$

Quand $n'' = 0$, nous gardons l'expression complète de Q.

Dans les deux cas, P est un infiment grand d'ordre $\frac{1}{t^3}$ et Q d'ordre $\frac{1}{t^4}$; d'après les règles générales relatives aux singularités des équations différentielles [6], on en conclut que l'une des deux intégrales de (26) est développable en série au voisinage de $t = 0$ et que l'autre présente en ce point une singularité essentielle ; on cherche donc la première solution sous la forme

$$y_{\mathrm{I}} = t^r(a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \ldots.).$$

En portant cette expression dans l'équation (27) simplifiée, on obtient une équation déterminante pour r ; r étant ainsi choisie on peut calculer les coefficients de y_{I} de proche en proche ; ensuite y_{II} s'obtient par la formule (24) qui s'écrit ici :

$$y_{\mathrm{II}} = y_{\mathrm{I}} \int_0^t \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{t^2} \cdot t^{n''}}}{y_{\mathrm{II}}^2} \,\mathrm{d}t. \qquad (29)$$

Les résultats obtenus de cette façon sont résumés dans le tableau III :

TABLEAU III

n''	r	$0(y_{\mathrm{I}})$	$0(y_{\mathrm{II}})$
$n'' = 0$	$\frac{\mu}{\nu_0''} + 3$	$t^{\frac{\mu}{\nu_0''}+3} = \frac{1}{u^{\frac{\mu}{\nu_0''}+3}}$	$\frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{t^2}}}{t^{\frac{s}{\nu_0''}}} = \mathrm{e}^{-u^2}\, u^{\frac{\mu}{\nu_0''}}$
$0 < n'' \leqslant 1$	$n'' + 3$	$t^{n''+3} = \frac{1}{u^{n''+3}}$	$\mathrm{e}^{-\frac{1}{t^2}} = \mathrm{e}^{-u^2}$

Nous pouvons donc les énoncer de la façon suivante :

Quand $u \to \infty$, y_{I} est équivalent à une certaine puissance de u ; y_{II} contient un facteur e^{-u_2}.

Or, il est facile de voir que des fonctions y ayant l'allure asymptotique de y_{I} ne peuvent être des fonctions de distribution réelles ; elles donneraient en effet une valeur infinie à la valeur moyenne d'une certaine puissance de la vitesse. *Nous imposerons donc à la fonction* y *au voisinage de* u = ∞ *la condition suivante :*

$$\boxed{\begin{array}{ll} n'' = 0 & y \sim \mathrm{e}^{-u^2}\, u^{\frac{\mu}{\nu_0''}} \text{ quand } u \to \infty \\ 0 < n'' \leqslant 1 & y \sim \mathrm{e}^{-u^2} \quad \text{quand } u \to \infty. \end{array}} \qquad (30)$$

* * *

En conclusion, les fonctions propres et les valeurs propres sont définies par les conditions (25) et (30). Nous allons maintenant énoncer quelques règles générales les concernant :

1) *La fonction* $y_0 = \mathrm{e}^{-u^2}$ *est toujours fonction propre avec la valeur propre zéro.* — En effet, on peut voir que y_0 est intégrale de l'équation (17) si on fait $\mu = 0$ et par ailleurs y_0 satisfait évidemment aux conditions (30) (en y faisant $\mu = 0$) et (25) (en choisissant $k = 0$ quand $-3 < n' < -1$).

2) *Toutes les autres valeurs propres sont positives.* — En effet, on peut ramener l'équation aux valeurs propres (17) à une équation de Sturm-Liouville en y faisant le changement de fonction

$$y = \psi\, \mathrm{e}^{-u^2} \qquad (31)$$

il vient :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\left[\frac{\nu_1 u^2}{2} \mathrm{e}^{-u^2} \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}u}\right] + \mu u^2 \mathrm{e}^{-u^2} \psi = 0. \qquad (32)$$

La fonction $\psi_0 = 1$ qui correspond à y_0 est fonction propre avec la valeur propre $\mu_0 = 0$; elle ne possède aucun zéro dans l'intervalle de variation $0 \ldots\ldots\ldots + \infty$; il en résulte d'après les propriétés générales des équations de Sturm-Liouville [7] que μ_0 est la plus petite des valeurs propres ; autrement dit, toutes les autres valeurs propres μ_1 sont positives.

3) *Les valeurs propres forment un spectre discontinu.* — Pour le voir, nous transformons l'équation (32) en une équation de Schrödinger à une dimension en faisant un nouveau changement de fonction et de variable en posant :

$$\psi = \left(\frac{\nu_1}{2}\right)^{-\frac{1}{4}} u^{-1}\, \mathrm{e}^{\frac{u_2}{2}}\, \Phi \qquad (33)$$

$$x = \int_0^u \left(\frac{\nu_1}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} \mathrm{d}u. \qquad (34)$$

On obtient après un calcul assez long mais direct que nous ne reproduisons pas :

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}x^2} + [\mu - V]\Phi = 0 \qquad (35)$$

avec

$$\boxed{V = -\frac{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\left\{\frac{\nu_1}{2} u^2 \mathrm{e}^{-u^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\left[\left(\frac{\nu_1}{2}\right)^{-\frac{1}{4}} u^{-1}\, \mathrm{e}^{\frac{u^2}{2}}\right]\right\}}{\left(\frac{\nu_1}{2}\right)^{-\frac{1}{4}} (\mathrm{e}^{-\frac{u^2}{2}})}} \qquad (36)$$

(35) est une équation de Schrödinger à une dimension [1] ; V est l'énergie potentielle de la particule correspondante. Pour discuter la nature du spectre, il nous faut connaître le comportement asymptotique de V. Pour l'obtenir, nous pouvons d'abord développer (36), il vient :

(1) Le changement de variable transformant l'équation de Sturm-Liouville en équation de Schödinger à une dimension est indiqué par Morse et Feshbach (*loc. cit.*, p. 730) mais l'expression du potentiel que donnent ces auteurs est inexacte, ce qu'il nous prient de signaler.

$$V = -\left(\frac{\nu_1}{2}\right)\cdot\left[-\frac{1}{4}\,\mathrm{d}\,\frac{\mathrm{Log}\,\nu_1}{\mathrm{d}u} - \frac{1}{u} + u\right]$$

$$\left[\frac{3}{4}\frac{\mathrm{d}\,\mathrm{Log}\,\nu_1}{\mathrm{d}u} + \frac{1}{u} - u + \frac{-\frac{1}{4}\frac{\mathrm{d}^2\,\mathrm{Log}\,\nu_1}{\mathrm{d}u^2} + \frac{1}{u^2} + 1}{-\frac{1}{4}\,\mathrm{d}\,\frac{\mathrm{Log}\,\nu_1}{\mathrm{d}u} - \frac{1}{u} + u}\right]. \quad (37)$$

Quand ν_1 est de la forme $\nu_1 = \nu_0\, u^n$, cette formule devient :

$$V = -\frac{\nu_0}{2}\, u^n\left(-\frac{n+4}{4u} + u\right)$$

$$\left(\frac{3n+4}{4u} - u + \frac{\frac{n}{4u^2} + \frac{1}{u^2} + 1}{-\frac{4u}{n} - \frac{1}{u} + u}\right). \quad (38)$$

Quand $u \to \infty$, cette dernière expression est équivalente à

$$-\frac{\nu_0}{2}\, u^n\, u(-u) = \frac{\nu_0}{2}\, u^{n+2}. \quad (39)$$

Or, nous avons supposé qu'au voisinage de $u = \infty$, on avait $\nu_1 = \nu_0'' u^{n''}$ avec $0 \leqslant n'' \leqslant 1$.

Donc, V tend vers l'infini quand u tend vers l'infini ; dans ces conditions, il ne peut y avoir d'états libres de la particule représentée par l'équation (35) ; tous les états sont des états liés et le spectre des niveaux d'énergie, c'est-à-dire des valeurs propres est discontinu, (c. q. f. d.). On remarquera au passage que V tendrait vers zéro et que l'on aurait un spectre continu si l'on avait $n'' < -2$; ce serait en particulier le cas si la seule force d'interaction était une force de Coulomb correspondant à $n'' = -3$; peut-être en résulte-t-il que les gaz de Lorentz électrons-ions ont une relaxation de l'échauffement des électrons différente de celle des gaz de Lorentz électrons-molécules neutres ; cependant nous laisserons maintenant de côté ces cas-là pour rester dans le cadre des hypothèses (21) et (22). Les valeurs propres μ_i (ou λ_i) forment alors une suite discrète, ainsi que les fonctions y_i ; on sait aussi d'après une propriété générale des équations de Sturm-Liouville que la fonctions y_i possède i zéros dans l'intervalle $0 \ldots\ldots + \infty$.

4) *Les fonctions propres* y *sont orthogonales entre elles sur l'intervalle* $0 \ldots\ldots \infty$ *avec la fonction poids* $u^2\, \mathrm{e}^{u^2}$. — En effet, on sait que dans l'équation de Sturm-Liouville sous sa forme classique (32), la fonction poids est le coefficient r de $\mu\psi$ et que l'on a la relation d'orthogonalité :

$$\int_a^b r\, \psi_i\, \psi_j\, \mathrm{d}u = 0 \qquad i \neq j$$

soit ici

$$\int_0^\infty u^2\, \mathrm{e}^{-u^2}\, \psi_i\, \psi_j\, \mathrm{d}u = 0 \qquad i \neq j.$$

Revenons aux fonctions y_i

$$\int_0^\infty u^2\, \mathrm{e}^{-u^2}\, y_i\, \mathrm{e}^{u^2}\, y_j\, \mathrm{e}^{u^2}\, \mathrm{d}u = 0$$

$$\boxed{\int_0^\infty u^2\, \mathrm{e}^{u^2}\, y_i\, y_j\, \mathrm{d}u = 0} \qquad i \neq j. \quad (40)$$

c. q. f. d.

5) *La contribution des fonctions propres non maxwelliennes* $y_j (j \neq 0)$ *à la densité électronique est nulle.* — Il suffit pour le voir de remplacer dans (40) y_i par $y_0 = \mathrm{e}^{-u^2}$ et il vient

$$\int^\infty u^2\, y_j\, \mathrm{d}u = 0$$

ou

$$\int_0^\infty y_j\, 4\,\pi v^2\, \mathrm{d}v = 0 \qquad \text{c. q. f. d.} \quad (41)$$

6. *Normalisation.* — A cause du résultat précédent, il est inutile de normaliser les fonctions propres ; on peut même remarquer que leur signe n'est pas déterminé par les conditions que nous leur avons imposées. Toutefois, il peut y avoir intérêt à choisir ce signe de façon que l'intégrale d'énergie correspondante $E_i = \int_0^\infty u^4\, y_i\, \mathrm{d}u$ soit positive.

7) *La recherche des fonctions propres* y_i *et des valeurs propres* λ_i correspondant à une loi de choc déterminée $\nu_1(u)$ est un problème que l'on ne peut en général résoudre que de façon numérique. Pour terminer, nous indiquerons toutefois *un cas particulier* où on peut mener analytiquement le calcul jusqu'au bout ; c'est *celui où la fréquence* ν_1 *est indépendante de la vitesse* :

$$\nu_1 = \text{cste}. \quad (42)$$

L'équation aux valeurs propres (32) se ramène à une équation d'Hermite par le changement de fonction $\varphi = u\psi$ et on obtient finalement pour les fonctions propres et les valeurs propres associées les expressions :

$$y_i = \frac{\mathrm{e}^{-u^2}}{u}\, H_{2i+1}(u) \quad (43)$$

$$\lambda_i = 2i\left(\frac{m}{M}\,\nu_1\right) \quad (44)$$

où $H_{2i+1}(u)$ est le polynome d'Hermite d'ordre $2i + 1$.

Les premières fonctions propres ont alors les expressions suivantes :

$$y_0 = 2\,\mathrm{e}^{-u^2} \quad (45)$$

$$y_1 = 8\,\mathrm{e}^{-u^2}\left(u^2 - \frac{3}{2}\right) \quad (46)$$

$$y_2 = 32\,\mathrm{e}^{-u^2}\left(u^4 - 5u^2 + \frac{15}{4}\right). \quad (47)$$

Appendice : Pour les électrons de grandes vitesses, la fréquence de collision ν_1 dépend de la forme du potentiel d'interaction à courte distance. — Supposons que le potentiel d'interaction $\varphi(r)$ puisse être considéré comme étant *à courte distance* pour toutes les valeurs de r inférieures à une certaine valeur p_1.

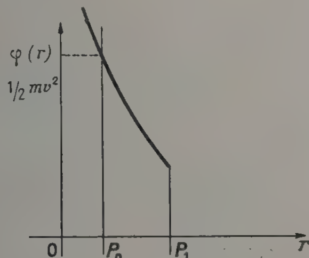


FIG. 1.

Pour un électron de vitesse v, on peut définir une distance p_0 telle que $\frac{1}{2}\, mv^2 = \varphi(p_0)$ et si le potentiel est répulsif pour $r < p_1$ (*fig.* A), on peut toujours choisir v suffisamment grand pour que p_0 soit très inférieur à p_1.

ν_1 se calcule par la formule :

$$\nu_1 = 2\,\pi N v \int_0^\infty (1 - \cos\chi)\, p\, \mathrm{d}p$$

dans laquelle la déviation χ est elle-même fonction de p et v selon la loi [8] :

$$\chi = \pi - 2p \int_{r_m}^{\infty} \frac{\mathrm{d}r}{r^2 \sqrt{1 - \dfrac{\varphi(r)}{\frac{1}{2}\, mv^2} - \dfrac{p^2}{r^2}}} \qquad \text{(A)}$$

r_m, rayon vecteur du sommet de la trajectoire considéré (plus courte distance d'approche) est solution de l'équation :

$$1 - \frac{\varphi(r_m)}{\frac{1}{2}\, mv^2} - \frac{p^2}{r_m^2} = 0. \qquad \text{(B)}$$

On peut écrire :

$$\nu_1 = 2\,\pi N v \int_0^{p_0} (1 - \cos\chi)\, p\, \mathrm{d}p$$
$$+ 2\,\pi N v \int_{p_0}^{p_1} (1 - \cos\chi)\, p\, \mathrm{d}p + \dots$$
$$+ 2\,\pi N v \int_{p_1}^{\infty} 2\,\pi N v\, (1 - \cos\chi)$$

ou

$$\nu_1 = \nu' + \nu'' + \nu'''.$$

Pour tous les chocs proches qui forment $\nu'(p < p_0)$, la déviation χ est finie et on peut écrire en ordre de grandeur

$$\nu' \sim \pi N v\, p_0^2.$$

Pour les chocs lointains, on a de façon générale :

$$\varphi(r_m) \ll \frac{1}{2}\, mv^2.$$

Soit d'après (B)

$$r_m \sim p$$

ou mieux

$$r_m \sim p\left[1 + \frac{\varphi(p)}{mv^2}\right].$$

Calculons l'ordre de grandeur de ν'''.

En combinant (A) et (B), on obtient pour la déviation dans un choc quelconque :

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{r_m\, \mathrm{d}r}{r\sqrt{r^2 - r_m^2}\, \sqrt{1 + \dfrac{r^2 r_m^2}{p^2}\, \dfrac{\varphi(r_m) - \varphi(r)}{(r^2 - r_m^2)\, \frac{1}{2}\, mv^2}}}.$$

Or pour un choc lointain, dans tout l'intervalle r_m, $+\infty$ la quantité

$$\frac{r^2 r_m^2}{p^2}\, \frac{\varphi(r_m) - \varphi(r)}{(r^2 - r_m^2)\, \frac{1}{2}\, mv^2}$$

est du même ordre de grandeur que

$$\frac{\varphi(r_m)}{\frac{1}{2}\, mv^2}$$

donc petite devant 1 ; on a donc pour χ l'expression approchée :

$$\chi \;\#\; \pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{r_m\, \mathrm{d}r}{r\sqrt{r^2 - r_m^2}} + 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{r_m^3\, r}{p^2}\, \frac{\varphi(r_m)\ \varphi(r)}{(r^2 - r_m^2)^{3/2}\, mv^2}\, \mathrm{d}r$$

$$\chi \;\#\; \pi - \pi + 2 \int_{r_m}^{\infty} \left[\frac{\varphi(r_m) - \varphi(r)}{mv^2}\right] \frac{r_m^3\, r\, \mathrm{d}r}{(r^2 - r_m^2)^{3/2}\, p^2}$$

ou encore :

$$\boxed{\chi \;\#\; \frac{r_m}{p^2}\, \frac{\varphi(r_m)}{mv^2} \int_{r_m}^{\infty} \left[1 - \frac{\varphi(r)}{\varphi(r_m)}\right] \frac{2r\, \mathrm{d}r}{r_m^2 \left(\dfrac{r^2}{r_m^2} - 1\right)^{3/2}}.}$$

De manière générale, on peut voir que l'intégrale ci-dessus est finie et puisque $\dfrac{r_m}{p}$ est très voisin de 1, on en conclut que pour les chocs lointains, χ est un infiniment petit du même ordre que $\dfrac{\varphi(r_m)}{mv^2}$; on peut d'ailleurs obtenir une expression plus simple pour χ quand au delà de r_m le potentiel est de la forme :

$$\varphi(r) = \frac{k}{r^{s-1}}$$

car on a alors

$$\frac{\varphi(r)}{\varphi(r_m)} = \left(\frac{r}{r_m}\right)^{-s+1}$$

et en faisant le changement de variable :

$$u = \left(\frac{r}{r_m}\right)^2$$

on obtient :

$$\chi \# \frac{r_m^2}{p^2} \frac{\varphi(r_m)}{mv^2} A(s) \qquad \# \frac{\varphi(p)}{mv^2} A(s)$$

$$A(s) = \int_1^\infty \frac{1 - u^{\frac{1-s}{2}}}{(u-1)^{3/2}} \mathrm{d}u.$$

L'intégrale $A(s)$ ne contient plus r_m ; c'est une fonction de s, nulle pour $s = 1$, positive et croissant indéfiniment avec s pour $s > 1$; de plus, elle se calcule exactement pour s entier, et l'on obtient les valeurs suivantes :

s	1	2	3	4	5	4	7
$A(s)$	0	2	π	4	$\frac{3\pi}{2}$	$\frac{16}{3}$	$\frac{15}{8}\pi$

On peut écrire finalement :

$$\nu''' \sim 2\pi N v \int_{p_1}^\infty \frac{\chi^2}{2} p \,\mathrm{d}p \sim \pi N v \left(\frac{A(s)}{mv^2}\right)^2 \int_{p_1}^\infty \varphi(p)^2 p \,\mathrm{d}p \quad \text{(C)}$$

avec

$$\varphi(p) = \frac{k}{p^{s-1}}$$

on obtient

$$\nu''' = \pi N v \left(\frac{A(s)k}{mv^2}\right)^2 \frac{1}{2s-4} \frac{1}{p_1^{2s-4}}$$

pour $s > 2$
et

$$\nu''' \to \infty$$

pour $s \leqslant 2$ car l'intégrale (C) est alors divergente.

Dans le cas du potentiel coulombien, cette divergence est logarithmique [9].

Dans le cas des potentiels à variation plus rapide que le potentiel coulombien ($s > 2$), *on voit que* ν''' *est fini et peut s'écrire :*

$$\nu''' \sim \pi N v p_0^2 \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{A(s)k}{2s-4}\right)^2 \cdot \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{2s-4} \sim \nu' \cdot \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{2s-4} \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{A(s)k}{2s-4}\right)^2.$$

Quand $v \to \infty, \frac{p_0}{p_1} \to 0$ et $\nu''' \ll \nu'$; la contribution des chocs lointains, c'est-à-dire de ceux qui dépendent de la portion de la courbe de potentiel pour laquelle $r > p_1$, devient donc négligeable par rapport aux chocs dont la déviation dépend de la forme de la courbe d'interaction à courte distance.

Manuscrit reçu le 15 mai 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bayet (M.), Delcroix, (J. L.) et Denisse (J. F.), *Journal de Physique et le Radium*, **15**, 795, 1954.
[2] Bayet (M.), Delcroix, (J. L.) et Denisse (J. F.), *Journal de Physique et le Radium*, **16**, 274, 1955.
[3] Chapman (S.) et Cowling (T. G.). The Mathematical theory of non uniform gases, p. 346-350. Cambridge, 1952.
[4] Holstein (T.), *Physical Riew*, **70**, 367, 1946.
[5] Chapman (S.) et Cowling (T. G.), *loc. cit.*, p. 170-171.
[6] Morse (P. M.) et Feshbach (M.), Methods of theorical Physics, I, p. 532-534, Mc Graw Hill, New-York, 1953.
[7] Morse (P. M.) et Feshbach, *loc. cit.* p. 719-725.
[8] Hirschfelder (J. O.), Curtiss (C. F.) et Boid (R. B.), Molecular theory of Gases and fluids, p. 50-51, Wiley, New-York, 1954.
[9] Chapman (S.) et Cowling (T. G.), *loc. cit.*, p. 177-179.

ÉTUDE DES PLASMAS EN RÉGIME TRANSITOIRE

Par J. SALMON.

Sommaire. — L'étude de l'évolution d'un gaz électronique de Lorentz, lorsqu'on supprime les forces extérieures qui maintiennent la température des électrons à une valeur supérieure à celle des molécules, conduit, lorsque la fréquence de collision est constante, aux résultats suivants : si la densité électronique est uniforme la fonction de distribution des vitesses initialement Maxwellienne garde cette forme avec une température « instantanée » qui décroît exponentiellement avec le temps. Il semble donc possible d'étendre la notion de distribution Maxwellienne à des régimes non stationnaires. D'autre part, si la densité électronique n'est pas uniforme, la fonction de distribution des vitesses prend une forme toujours simple tandis que l'équation de diffusion des électrons, tout en gardant l'aspect classique, contient un coefficient qui varie avec le temps.

I. **Introduction.** — Nous avons cherché à calculer la fonction de distribution des vitesses des particules d'un gaz de Lorentz lors du retour de celui-ci à l'équilibre thermique avec les molécules du milieu. Dans un plasma ionisé par exemple, la coupure du champ électrique, qui maintient les électrons à une température plus élevée que celle des molécules provoque le refroidissement de ceux-ci. Nous allons voir qu'on peut, à l'aide de formules assez simples, traduire l'évolution de la fonction de distribution des vitesses f et de la densité électronique n lors de ce phénomène à condition que certaines hypothèses soient satisfaites.

Nous imposons au milieu d'être faiblement ionisé c'est-à-dire que les densités n et n' des électrons et des molécules sont faibles devant la densité des molécules N_1. Aussi la fonction de distribution f_1 de celles-ci n'est pas affectée par les chocs dûs aux électrons ; son expression est maxwellienne

$$f_1 = N_1 \left[\frac{m_1}{2\pi K T_1}\right]^{3/2} e^{-\frac{m_1 v_1^2}{2KT_1}} \tag{1}$$

v_1, m_1, T_1 vitesse, masse et température des molécules.

Le gaz d'électrons est traité comme un gaz de Lorentz imparfait ; on ne fait intervenir que les collisions électrons-molécules mais lors de celles-ci on tient compte des variations en direction et en module des vecteurs vitesse.

Les notations adoptées sont les suivantes : t représente le temps, $\vec{r}$ la position de l'électron et $\vec{v}$ sa vitesse. $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{K}$ sont les vecteurs unitaires portés par les axes x y z. v, α, φ sont les coordonnées sphériques du vecteur $\vec{v}$. On pose enfin.

$$d\tau = dx\,dy\,dz \quad dC = v^2 \sin\alpha\, d\alpha\, d\varphi. \tag{2}$$

Dans une collision y représente le module commun des vecteurs vitesse relative et θ leur angle. $\sigma(y, \theta)$ désigne la section efficace différentielle de choc à propos de laquelle nous faisons une hypothèse fondamentale. Nous supposerons en effet dans la suite des calculs que $\sigma(y, \theta)$ est proportionnelle à y, ce qui signifie que la fréquence de collision est constante. Il est alors important de remarquer que la quantité λ définie par l'intégrale

$$\lambda = 2\pi \int_0^{\pi} (1 - \cos\theta)\sigma y \sin\theta\, d\theta \tag{3}$$

ne dépend que de la nature des molécules [1].

II. **Résolution de l'équation de Boltzmann.** — La fonction de distribution f des électrons obéit à l'équation de Boltzmann qui s'écrit en l'absence de forces extérieures

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}.\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial ef}{\partial t} \tag{4}$$

si l'on désigne par $\frac{\partial ef}{\partial t}$ la contribution des chocs élastiques et si l'on néglige les chocs inélastiques ainsi que la recombinaison. On choisit une solution du type

$$f = n(\vec{r}, t)\, F_0(v, t) + [\vec{v}.(\vec{i} + \vec{j} + \vec{K})]\, p(\vec{r}, v, t) \tag{5}$$

F_0 et p ne dépendent de $\vec{v}$ qu'à travers son module v. Il est aisé de se rendre compte que

$$\iiint \vec{v}.[\vec{i} + \vec{j} + \vec{K}]\, p\, dC = 0 \tag{6}$$

tandis que n représente la densité électronique si

$$\iiint F_0 dC = 1. \tag{7}$$

Désignons par s la quantité

$$s = \vec{v}.(\vec{i} + \vec{j} + \vec{K}) \tag{8}$$

et reportons (5) dans (4), il vient :

$$n\frac{\partial F_0}{\partial t} + F_0\frac{\partial n}{\partial t} + s\frac{\partial p}{\partial t} + \left[\vec{v}.\frac{\partial n}{\partial \vec{r}}\right] F_0 + \left[\vec{v}.\frac{\partial p}{\partial \vec{r}}\right] s = \frac{\partial ef}{\partial t}. \tag{9}$$

Le calcul de $\frac{\partial ef}{\partial t}$ est très complexe si l'on veut tenir compte de l'agitation des molécules. L'utilisation de la formule de Chapman et Cowling [2] jointe à celle de l'équation (3) mène au résultat

$$\frac{\partial ef}{\partial t} = \frac{nN_1\lambda}{v^2}\frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{KT_1v^2}{m_1}\frac{\partial F_0}{\partial v} + \frac{m}{m_1}v^3F_0\right] - N_1\lambda ps$$

$$= n\frac{\partial F_0}{\partial t} + F_0\frac{\partial n}{\partial t} + s\frac{\partial p}{\partial t} + \left[\vec{v}.\frac{\partial n}{\partial \vec{r}}\right]F_0 + \left[\vec{v}.\frac{\partial p}{\partial \vec{r}}\right]s.$$

Dans 10 groupons d'une part les termes possédant n en facteur et d'autre part les termes restants. Il vient l'important système

$$n\left[\frac{\partial F_0}{\partial t} - \frac{N_1\lambda}{v^2}\frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{KT_1v^2}{m_1}\frac{\partial F_0}{\partial v} + \frac{m}{m_1}v^3F_0\right]\right] = 0 \quad (11)$$

$$F_0\left[\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{v}.\frac{\partial n}{\partial \vec{r}}\right] + s\left[\frac{\partial p}{\partial t} + \vec{v}.\frac{\partial p}{\partial \vec{r}} + N_1\lambda p\right] = 0. \quad (12)$$

Une telle séparation se justifie car si n est indépendant de $\vec{r}$ et de t la fonction de distribution doit être isotrope. p est alors nul et seule l'équation 11 subsiste. Nous choisirons pour celle-ci une solution du type

$$F_0 = \psi(t)\,e^{-\frac{mv^2}{2KT(t)}} \quad (13)$$

laquelle conduit à

$$0 = e^{-\frac{mv^2}{2KT}}\left[\frac{d\psi}{dt} + \frac{mv^2\psi}{2KT}\frac{dT}{dt} - \frac{N_1\lambda m\psi}{v^2m_1}\frac{d}{dv}v^3\left(1 - \frac{T_1}{T}\right)\right]$$

équation qu'on sépare en deux pour obtenir le système

$$\frac{dT}{dt} - 2N_1\lambda\frac{m}{m_1}(T - T_1) = 0 \quad (14)$$

$$\frac{d\psi}{dt} - 3N_1\lambda\frac{m}{m_1}\psi\left(1 - \frac{T_1}{T}\right) = 0. \quad (15)$$

Résolvant (14) et reportant dans (15), il vient en désignant par T_0 la température électronique initiale

$$F_0 = \left[\frac{m}{2\pi K[T_1 + (T_0 - T_1)\,e^{-\omega_0 t}]}\right]^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2K[T_1+(T_0-T_1)e^{-\omega_0 t}]}}.$$

Cette formule représente une distribution maxwellienne où la température au lieu de rester fixe varie selon la loi

$$T = T_1 + (T_0 - T_1)\,e^{-\omega_0 t} \quad (17)$$

ω_0 étant donné par la formule

$$\omega_0 = 2\frac{m}{m_1}N_1\lambda. \quad (18)$$

Il peut sembler peu correct d'utiliser le mot « température » alors que ce terme implique une notion d'équilibre mais du moins doit-on signaler l'analogie.

Remarquons enfin que quelle que soit la forme de la fonction p l'énergie cinétique moyenne prend une forme simple.

En effet

$$\iiint v^2 sp\, dC = 0$$

d'où

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{2}\iiint F_0\, dC = \frac{3}{2}K[T_1 + (T_0 - T_1)\,e^{-\omega_0 t}].$$

Si l'on consent à adopter l'expression « température instantanée » déduite de la formule

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2}(t) = \frac{3}{2}KT(t)$$

on aboutit à l'énoncé suivant.

« Lors du refroidissement d'un gaz électronique de Lorentz par le jeu des collisions élastiques entre les électrons et les molécules, la température de ceux-ci décroît de manière exponentielle si la fréquence de collision est constante. »

La loi de décroissance est donnée par la formule 17.

$$T = T_1 + (T_0 - T_1)\,e^{-\omega_0 t} \quad (17)$$

avec

$$\omega_0 = \frac{2m}{m_1}N_1\lambda. \quad (18)$$

$N_1\lambda$ se confond avec la fréquence de collision ν lorsque la section efficace est isotrope ω_0 est alors égal au produit de ν par deux fois le rapport des masses de l'électron et des molécules en présence.

Enfin, si la densité électronique n reste constante, la fonction de distribution des électrons prend une forme maxwellienne.

$$f = nF_0 = n\left[\frac{m}{2\pi K[T_1 + (T_0 - T_1)\,e^{-\omega_0 t}]}\right]^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2K[T_1+(T_0-T_1)e^{-\omega_0 t}]}}. \quad (19)$$

III. Évolution de la densité électronique.

— Lorsque n varie il faut chercher son expression à l'aide de (12) et de la solution de (11). Dans ce but nous séparons (12) en deux parties.

Tirant p de (20) et reportant dans (21), il vient :

$$-\frac{1}{N_1\lambda}\frac{\partial}{\partial t}F_0\left(\vec{v}.\frac{\partial n}{\partial \vec{r}}\right) + F_0\left[\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\vec{v}}{N_1\lambda}.\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\left(\vec{v}.\frac{\partial n}{\partial \vec{r}}\right)\right] = 0.$$

Multiplions par dC et intégrons

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{v^2}{N_1 \lambda} \Delta n = \frac{K}{m N_1 \lambda} [T_1 + (T_0 - T_1) e^{-\omega_0 t}] \Delta n. \quad (22)$$

L'équation 22 a la forme d'une équation de diffusion mais le coefficient de diffusion D est fonction du temps

$$D(t) = \frac{K}{m N_1 \lambda} [T_1 + (T_0 - T_1) e^{-\omega_0 t}]. \quad (23)$$

On se ramène à la forme classique en posant

$$\tau = t + \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \frac{e^{-\omega_0 t}}{\omega_0} \quad (24)$$

car ce changement de variable conduit pour 22 à l'équation

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \frac{K T_1}{m N_1 \lambda} \Delta n. \quad (25)$$

IV. **Application de l'équation (22).** — L'équation (22) entend représenter en particulier l'évolution de la densité électronique lors de la coupure d'une décharge mais il y a lieu de noter qu'il existe au sein du plasma une densité ionique n' initialement égale à n. Les électrons diffusant vers les parois du tube à décharge plus vite que les ions n' va tendre à devenir supérieur à n d'où l'apparition d'une densité de charge $(n' - n)$e dont l'effet est de retarder la diffusion des électrons. L'équation (22) n'est donc valable qu'au début du phénomène.

On peut, par contre, dans d'autres domaines envisager des applications possibles de (22) avec des conditions moins restrictives. Par exemple lors de l'émission d'électrons par un filament à l'intérieur d'une enceinte où se trouve un gaz à la pression P_1 et à la température T_1, la densité électronique est régie par une équation du type (22) avec en plus un terme traduisant la production d'électrons par le filament

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{K \Delta n}{m N_1 \lambda} [T_1 + (T_0 - T_1) e^{-\omega_0 t}] + q. \quad (22\ bis)$$

Au cas où le filament est lui-même maintenu à une température constante, le terme en $e^{-\omega_0 t}$ a peu d'intérêt. Il n'en est pas de même en régime transitoire ou en régime pulsé. Prenons même le cas où une brusque surintensité dans l'alimentation du filament provoque la rupture de celui-ci. On peut alors se servir simplement de l'équation (22) en lui imposant des conditions convenables.

Appendice

Dans leurs travaux sur les plasmas Bayet, Delcroix et Denisse [3] ont utilisé, pour résoudre l'équation de Boltzmann, une méthode basée sur le développement en harmoniques sphériques de la fonction de distribution f. Cette méthode s'est révélée d'un très grand intérêt car elle permet d'obtenir un haut degré d'approximation dans des cas très généraux.

Nous allons montrer qu'il y a identité entre nos résultats et ceux obtenus par l'application de cette méthode à notre problème particulier.

On part de la formule mathématique

$$\frac{e^{-\frac{x^2}{1+z}}}{(1+z)^{3/2}} = \frac{e^{-x^2}}{2x} \sum \frac{z^p}{2^{2p} p\,!} H_{2p+1}(x). \quad (26)$$

$H2p + 1(x)$ désignant le polynôme de Hermite de degré $2p + 1$. Posant

$$Z = \left(\frac{T_0}{T_1} - 1\right) e^{-\omega_0 t} \qquad x = \left(\frac{m v^2}{2 K T_1}\right)^{1/2}$$

la fonction de distribution F_0 donnée par la formule 16 s'écrit

$$F_0 = \left(\frac{m}{2 \pi K T_1}\right)^{3/2} \frac{e^{-\frac{x^2}{1+z}}}{(1+z)^{3/2}}$$

d'où à l'aide de 26

$$F_0 = \left[\frac{m}{2 \pi K [T_1 + (T_0 - T_1) e^{-\omega_0 t}]}\right]^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2K[T_1 + (T_0 - T_1) e^{-\omega_0 t}]}}$$

$$= \left(\frac{m}{2 \pi K T_1}\right)^{3/2} \frac{e^{-\frac{m v^2}{2 K T_1}}}{2\sqrt{\frac{m v^2}{2 K T_1}}} \sum_0^\infty \left(\frac{T_0}{T_1} - 1\right) \frac{p\, e^{-p \omega_0 t}}{2^{2p} p\,!} H_{2p+1}\left(\sqrt{\frac{m v^2}{2 K T_1}}\right). \quad (27)$$

On retrouve précisément le résultat de Bayet, Delcroix et Denisse.

Manuscrit reçu le 15 février 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Kihara, *Rev. Mod. Physics*, 1952, **24**, 45.
[2] Chapman et Cowling, « The Mathematical Theory of non uniform Gases ». Seconde édition, p. 345 et 352.
[3] Bayet, Delcroix, Denisse, *J. Physique Rad.*, 1954 **15**, 795.
[4] Bayet, Delcroix, Denisse, *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 923.

LA DISSYMÉTRIE DU TENSEUR DES EFFORTS ET SES CONSÉQUENCES

Par Yves LE CORRE,

Laboratoire de Physique Théorique du Collège de France, Paris et École Supérieure de Physique et Chimie, Paris.

Sommaire. — Nous dénonçons les deux postulats suivants sur lesquels repose la théorie classique de l'élasticité :

1° Le système des forces appliquées dans un solide en équilibre, de part et d'autre d'une surface élémentaire, est réductible à une composante unique, le couple résultant étant nul.

2° Dans un solide en équilibre chaque parallélépipède élémentaire peut être considéré comme séparé du reste et soumis comme tel aux principes de la mécanique.

Nous montrons que le tenseur des efforts peut être dissymétrique. Le nombre des constantes élastiques d'un cristal triclinique s'élève donc à 45. Nous analysons certaines conséquences nouvelles qui en résultent, elles sont toutes conformes au principe de symétrie de Curie. En particulier, il a été montré que, contrairement à la théorie de Voigt, aucune des oscillations transversales qui se propagent suivant l'axe binaire d'un cristal de phosphate monoammonique n'a la même vitesse que la vibration transversale dégénérée qui se propage suivant l'axe quaternaire.

La première théorie de l'élasticité cristalline est due à Cauchy [1] qui a défini les 21 coefficients d'élasticité estimés jusqu'ici suffisants pour rendre compte de toutes les déformations conformes à la loi de Hooke. Voigt [2] a renouvelé et approfondi la théorie de Cauchy par le calcul tensoriel dont il est l'inventeur ; Max Born [3] a réédifié l'élasticité cristalline sur la structure atomique. Il a rejoint toutes les conclusions de Voigt mais il suppose que les forces de rappel entre les atomes sont centrales. Or on sait que cette hypothèse n'est pas justifiée. Au contraire, J. Laval [4] définit simplement les forces de rappel entre deux atomes au moyen d'un tenseur dérivant des diverses énergies mutuelles, biatomiques, triatomiques, tétraatomiques, etc.. règnant dans le milieu cristallin. Il trouve de la sorte 45 coefficients d'élasticité distincts, $\mathcal{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ symétriques seulement en $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$ tandis que les 21 coefficients de Cauchy-Voigt $\mathcal{C}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ le sont de plus en α et γ et en β et δ.

Nous avons montré, dans notre thèse [5], qu'il est possible de retrouver les résultats de Laval par une théorie macroscopique. Il suffit de se rendre compte que le tenseur des efforts $T_{\alpha\gamma}$ n'est pas nécessairement symétrique. Dans une série de notes récentes, Sir C. V. Raman et Viswanathan [6], [7], après avoir repris le point de vue de Laval [4] admettent à leur tour que le tenseur des efforts n'est pas symétrique. Mais les raisons qu'ils invoquent à ce sujet sont insuffisantes. Nous nous proposons donc de reprendre, en les complétant, les arguments que nous avons avancés auparavant.

I. La démonstration classique de la relation $T_{\alpha\gamma} = T_{\gamma\alpha}$ est fausse.

— La démonstration classique de la symétrie du tenseur des efforts est bien connue (*fig.* 1). On considère un parallélépipède élémentaire dont les arêtes sont parallèles au trièdre trirectangle $O\xi_1\xi_2\xi_3$. On représente par des flèches la résultante des efforts appliqués par unité de surface à chacune des six faces du parallélépipède. Les composantes $T_{\alpha\gamma}$ de la densité tensorielle des efforts sont définies en décomposant les forces appliquées à la surface unitaire normale à $O\xi_\gamma$ parallèlement aux axes $O\xi_\alpha$.

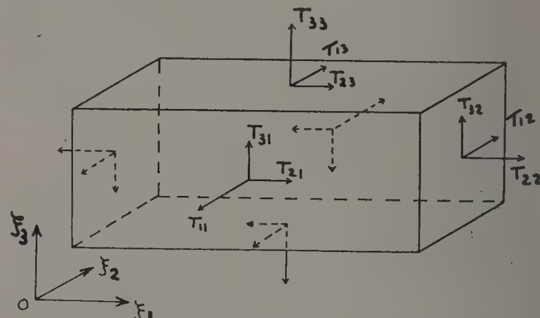


Fig. 1. — Représentation classique du tenseur des efforts.

Le calcul de la condition d'équilibre paraît simple : la résultante du système de forces est évidemment nulle, le couple ne s'annule que si $T_{\alpha\gamma}$ est symétrique en α et γ. Mais ce calcul est inutile ; il est même sans fondement car la figure sur laquelle on raisonne est incomplète. En effet, les tensions auxquelles sont soumises chacune des six faces sont toutes représentées par des vecteurs polaires (du type gradient). Or, il est bien connu qu'*un tenseur antisymétrique du second ordre doit être représenté par un vecteur axial* (du type rotationnel). C'est-à-dire qu'un tenseur du second ordre doit en général être représenté par trois vecteurs polaires à six composantes indépendantes et un vecteur axial à trois composantes indépendantes. La représentation des tensions par trois vecteurs polaires

conduit nécessairement à la symétrie de $T_{\alpha\gamma}$. Dans le cas de la densité tensorielle des efforts, le vecteur axial représente une densité de couple en volume. Cette grandeur n'est pas nouvelle : on crée une densité de couple en volume dans un corps magnétique (ou diélectrique) anisotrope à l'aide d'un champ magnétique (ou électrique) et dans une lame absorbante à l'aide d'une vibration lumineuse polarisée circulairement.

Ainsi la démonstration classique de la symétrie du tenseur des efforts est fausse parce qu'elle s'appuie sur un postulat que nous récusons mais que l'on aurait pu encore énoncer ainsi : « Le système des forces appliquées dans un solide en équilibre de part et d'autre d'une surface élémentaire est réductible à une composante unique : le couple résultant est nul. »

Ayant exposé l'erreur théorique de la démonstration classique nous allons donner quelques exemples où le tenseur des efforts peut être dissymétrique.

II. **Possibilité d'un tenseur d'efforts dissymétrique en élasticité statique.** — Considérons d'abord un cylindre dont la base est collée sur un support rigide et dont la face latérale est soumise à un effort tangent uniforme normal à l'axe de révolution. Le système des forces appliquées ainsi est réductible à un couple. La réaction de la base rigide doit annuler ce couple. Cette compensation peut se faire d'une infinité de manières. Deux cas extrêmes sont représentés sur la figure 2 : la surface élémentaire de la base est soumise soit à un couple [a], soit à un effort tangent [b]. Il semble évident que les forces atomiques seront distribuées dans la réalité selon un mode intermédiaire, chaque surface élémentaire étant soumise à la fois à un couple et à un effort tangent.

Pourtant la théorie classique nie la possibilité d'une densité de couple superficielle. Il est exact que si le champ de force interatomique est central il en est ainsi : la structure atomique se déforme de façon à annuler tout couple en surface ou en volume. Mais si nous voulons édifier une théorie de l'élasticité sans hypothèse aucune sur le champ de forces, nous n'avons pas le droit d'écarter *a priori* la possibilité d'une densité de couple, à moins que les conséquences qui en résultent soient absurdes. Il se trouve justement que certaines conséquences prêtent à discussion.

Appliquons à un cristal appartenant à l'hémiédrie centrée cubique (¹), taillé parallèlement à ses axes quaternaires, une succession d'efforts homogènes, d'abord T_{12}, puis T_{21} (de même intensité), ensuite $T_{12} - T_{21}$ et enfin $T_{12} + T_{21}$. La figure 3 et le tableau I rendent compte des efforts appliqués ainsi que des déformations et des énergies élastiques résultantes en fonction des compliances $s_{\alpha\gamma.\beta\delta}$ (de même symétrie que les coefficients $\mathcal{N}_{\alpha\gamma.\beta\delta}$). L'expression de la densité d'énergie élastique

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma.\beta\delta} s_{\alpha\gamma.\beta\delta}\, T_{\alpha\gamma}\, T_{\beta\delta}$$

impose des énergies différentes dans les cas a et b et une énergie non nulle dans le cas c. Ceci provient de ce que les tensions T_{12} et T_{21} travaillent sur des glissements t_{12} et t_{21} différents. La seule critique que l'on puisse opposer à ces figures est de nier la

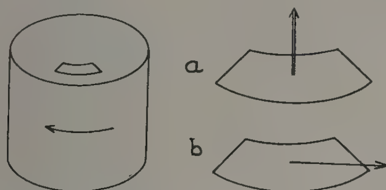


Fig. 2. — La base supérieure du cylindre est collée sur un support rigide, la face latérale est soumise à un effort tangent. La réaction de la base doit compenser le couple résultant ; deux cas extrêmes sont envisagés : chaque surface élémentaire de la base est soumise : *a*) à un couple normal, *b*) à un effort tangent.

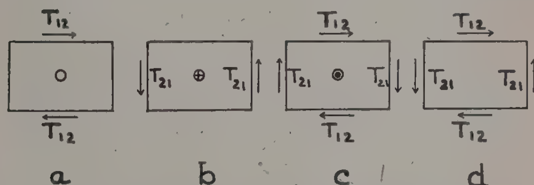


Fig. 3. — Parallélépipède soumis à des efforts T_{12} ou T_{21} ; les renseignements complémentaires sont donnés dans le tableau I. Les cercles représentent les densités de couple normales au plan de la figure.

TABLEAU I

a	b	c	d
$T_{12} = T$	$T_{12} = 0$	$T_{12} = T$	$T_{12} = T$
$T_{21} = 0$	$T_{21} = T$	$T_{21} = -T$	$T_{21} = T$
$t_{12} = s_{12,12}\, T$	$t_{12} = s_{12,21}\, T$	$t_{12} = (s_{12,12} - s_{12,21})\, T$	$t_{12} = (s_{12,12} + s_{12,21})\, T$
$t_{21} = s_{12,21}\, T$	$t_{21} = s_{21,21}\, T$	$t_{12} = (s_{12,21} - s_{21,21})\, T$	$t_{21} = (s_{12,21} + s_{21,21})\, T$
$W = \frac{1}{2} s_{12,12}\, T^2$	$W = \frac{1}{2} s_{21,21}\, T^2$	$W = \frac{1}{2}(s_{12,12} + s_{21,21} - 2s_{12,21})\, T^2$	$W = \frac{1}{2}(s_{12,12} + s_{21,21} + 2s_{12,21})T^2$

(¹) Cet exemple et les suivants portent sur des cristaux aussi simples que possible, choisis d'après le tableau des constantes élastiques affectées aux 32 classes cristallines établis dans la référence 8.

possibilité de tels efforts. Effectivement, ces efforts n'ont aucune existence si les forces interatomiques sont centrales, mais rien d'autre ne nous autorise à les récuser.

Il est plus délicat de discuter le cas où le même cristal est soumis, non plus à des tensions mais à des déformations t_{12}, t_{21}, $t_{12} - t_{21}$ et enfin $t_{12} + t_{21}$ (*fig.* 4, tableau II). On constate avec surprise que les énergies des déformations a et b sont différentes alors qu'elles correspondent à la même déformation apparente du cristal. De même l'énergie de la déformation c n'est pas nulle alors qu'elle ne correspond à aucune déformation apparente du cristal. L'explication est la suivante : dès que les forces ne sont pas centrales, la forme extérieure du cristal déformé



Fig. 4. — Parallélépipède soumis à des déformations t_{12} ou t_{21} ; les renseignements complémentaires sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

a	b	c	d
$t_{12} = t$	$t_{12} = 0$	$t_{12} = t$	$t_{12} = t$
$t_{21} = 0$	$t_{21} = t$	$t_{21} = - t$	$t_{21} = t$
$T_{12} = \mathcal{N}_{12,12}\, t$	$T_{12} = \mathcal{N}_{12,21}\, t$	$T_{12} = (\mathcal{N}_{12,12} - \mathcal{N}_{12,21})\, t$	$T_{12} = (\mathcal{N}_{12,12} + \mathcal{N}_{12,21})\, t$
$T_{21} = \mathcal{N}_{12,21}\, t$	$T_{21} = \mathcal{N}_{21,21}\, t$	$T_{21} = (\mathcal{N}_{12,21} - \mathcal{N}_{21,21})\, t$	$T_{21} = (\mathcal{N}_{12,21} + \mathcal{N}_{21,21})\, t$
$W = \frac{1}{2}\mathcal{N}_{12,12}\, t^2$	$W = \frac{1}{2}\mathcal{N}_{21,21}\, t^2$	$W = \frac{1}{2}(\mathcal{N}_{12,12} + \mathcal{N}_{21,21} - 2\mathcal{N}_{12,21})\, t^2$	$W = \frac{1}{2}(\mathcal{N}_{12,12} + \mathcal{N}_{21,21} + 2\mathcal{N}_{12,21})\, t^2$

d'une façon homogène ne suffit pas pour définir l'énergie de déformation élastique ; il faut tenir compte des déformations de densités électroniques et des déplacements relatifs des sous-réseaux atomiques, lesquels sont différents dans les cas a et b car les efforts exercés sont différents. De même, dans le cas c on peut réaliser un déplacement relatif des sous réseaux et une déformation des densités électroniques sans modifier la forme appa-



Fig. 5. — Déformation atomique du quartz soumis à une densité de couple en volume parallèle à l'axe optique. Les deux sortes d'atomes d'oxygène sont représentées par des carrés et des losanges. Les niveaux relatifs sont indiqués (blanc, croix, noir). Cette déformation est compatible avec une polarisation de l'axe optique qui est normal au plan de la figure.

rente du solide. Dans notre thèse [5], nous avons proposé la figure 5 pour représenter la déformation d'un cristal de quartz soumis à une densité uniforme de couple suivant l'axe ternaire, c'est-à-dire au tenseur $T_{12} = T$, $T_{21} = - T$; cette déformation est compatible avec une polarisation piézo électrique de l'axe ternaire interdite par la théorie de Voigt.

Dans la théorie atomique on considère l'atome comme ponctuel et la théorie de l'élasticité revient à étudier les modifications d'un réseau de points en équilibre stable sous l'effet des déformations. Dire que les forces interatomiques sont centrales, c'est dire que les forces de cohésion ne dépendent que de la distance entre les atomes. Il suffit alors de connaître les modifications de distances entre ces points pour évaluer l'énergie des déformations. Si l'on admet que les forces entre les atomes ne sont pas centrales, cette connaissance est insuffisante, il faut se donner dans un repère quelconque les neuf composantes $t_{\alpha\gamma}$ du tenseur des déformations et non plus les six composantes t_{11}, t_{22}, t_{33}, $t_{23} + t_{32}$, $t_{31} + t_{13}$ et $t_{12} + t_{21}$. Le tenseur des déformations $t_{\alpha\gamma}$ étant un tenseur mixte, il est connu que l'on peut, par une rotation des axes, le rendre symétrique. Mais les composantes du tenseur des efforts et les constantes élastiques sont modifiées à leur tour dans ce changement d'axe. Étant donné que la matrice de changement de repère dépend elle-même des composantes $t_{\alpha\gamma}$, une telle rotation ne fait généralement que compliquer inutilement les calculs sans modifier évidemment la valeur de la densité d'énergie

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma.\beta\delta} \mathcal{N}_{\alpha\gamma.\beta\delta}\, t_{\alpha\gamma}\, t_{\beta\delta}.$$

III. **Expression correcte du couple auquel est soumis un parallélipipède élémentaire.** — Il faut noter qu'il n'est pas nécessaire d'admettre la notion de densité de couple en volume pour montrer l'erreur de la théorie classique. Celle-ci s'appuie en

effet sur un autre postulat que l'on doit appliquer avec circonspection :

« Toute partie d'un solide, quelle que soit la façon dont elle est limitée, peut être envisagée à son tour comme un corps auquel les théorèmes généraux de la mécanique sont applicables. » Ce postulat paraît évident dès que l'on imagine le solide divisé en petits parallélipipèdes élémentaires séparés les uns des autres. Mais cette division est délicate ; d'une part elle nous conduit à représenter les actions entre les différentes parties macroscopiques d'un corps par un système de forces centrales car les forces centrales sont les seules que l'on puisse se représenter simplement ; d'autre part, elle incite à certaines confusions entre forces et tensions.

Considérons un cristal comme le chlorure de sodium dont tous les atomes sont situés en des centres de symétrie. Des tensions homogènes, définies comme étant les forces agissantes de part et d'autre d'une surface unitaire, induisent une déformation homogène du réseau cristallin. Les atomes restent situés en des centres de symétrie, ils ne sont donc soumis à aucune force et restent en équilibre, mais cela n'exige nullement qu'il y ait une relation entre les composantes du tenseur des efforts. Notre raisonnement ne porte que sur les atomes situés assez loin de la surface, dans une région où le réseau est bien triplement périodique, c'est-à-dire au delà de quelques dizaines d'angströms de la surface. Dans cette couche superficielle les atomes ne sont en équilibre que grâce à l'application des forces extérieures qui créent la déformation. La seule condition d'équilibre qu'il y a lieu d'écrire est une relation entre les forces extérieures appliquées qui doivent former un système réductible à zéro ; ce n'est pas une relation entre composantes du tenseur des efforts. Il importe de ne pas confondre la force à laquelle est soumise un atome avec la tension locale.

Le fait se généralise aisément si chaque atome n'est pas situé en un centre de symétrie car c'est la stabilité même du milieu cristallin qui exige que l'énergie interne soit stationnaire par rapport à toute déformation homogène. Ainsi la condition d'équilibre statique est simplement la suivante :

Le système des forces extérieures appliquées au solide doit être identiquement nul. Chaque atome doit être soumis à une force nulle dans le solide déformé.

Il en est ainsi dans les déformations représentées figure 6 où un cristal orthorhombique taillé parallèlement à ses axes binaires est soumis tantôt à une déformation hétérogène de la forme $t_{12} = t \sin \dfrac{2\pi \xi_2}{\lambda}$, tantôt à $t_{21} = t \sin \dfrac{2\pi \xi_1}{\lambda}$. Les énergies des déformations sont respectivement

$$\int \mathcal{H}_{12,12}\, t_{12}^2 \, dv \text{ et } \int \mathcal{H}_{21,21}\, t_{21}^2 \, dv.$$

La nouvelle théorie impose, en accord avec l'anisotropie du cristal mais en désaccord avec la théorie de Voigt, une énergie de déformation différente dans les deux cas.

Lorsqu'on isole un parallélépipède élémentaire de volume dv dans un solide soumis à des déformations hétérogènes, il faut calculer la résultante $F_\alpha\, dv$ et le couple $\Gamma_\alpha\, dv$ auxquels il est soumis en sommant les forces exercées sur chaque atome et les moments de ces forces. Le calcul de la résultante $F_\alpha\, dv$ ne présente pas de difficulté :

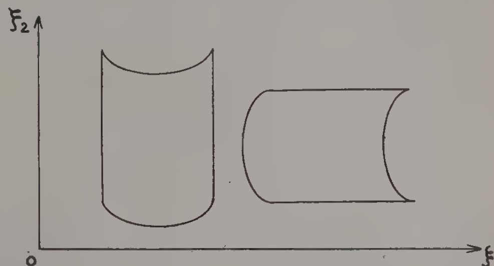


Fig. 6. — Parallélépipède soumis à deux déformations qui, d'après la théorie de Voigt, nécessitent la même quantité d'énergie élastique. Nous estimons, au contraire, que ces énergies sont différentes.

$$F_\alpha \, dv = \sum_\beta \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial \xi_\beta} \, dv.$$

Pour calculer le couple, plaçons-nous dans le cas particulier où seul T_{12} n'est pas nul et décomposons le volume dv en volumes infiniment plus petits δv, la composante suivant $O\xi_3$ est :

$$\Gamma_3 \, dv = - d\xi_1 \, d\xi_3 \int_{-\frac{d\xi_2}{2}}^{\frac{d\xi_2}{2}} \frac{\partial^2 T_{12}}{\partial \xi_2^2} \xi_2^2 \, \delta\xi_2$$

soit

$$\Gamma_3 \, dv = - \frac{1}{12} \, d\xi_2^2 \, dv \frac{\partial^2 T_{12}}{\partial \xi_2^2}.$$

Ainsi le couple s'exprime en fonction des dérivées secondes des tensions et est négligeable contrairement à la formule classique

$$\Gamma_3 \, dv = - T_{12} \, dv.$$

V. Possibilité d'un tenseur d'efforts dissymétriques en élasticité dynamique. — On observe des déformations comme celles de la figure 6 lorsqu'une onde plane se propage dans un milieu cristallin indéfini : la condition à respecter est que chaque atome satisfasse au principe de l'inertie. Du point de vue macroscopique chaque volume élémentaire doit y satisfaire à son tour mais les couples qu'il y aurait lieu de considérer s'ils

n'étaient négligeables sont ceux dont nous avons donné l'expression en fonction de la dérivée seconde des déformations. Si l'élongation est $\vec{u}$, la densité ρ et le temps t, il vient :

$$\rho \frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial t^2} = \sum_\gamma \frac{\partial T_{\alpha\gamma}}{\partial \xi_\gamma} = \sum_{\gamma\beta\delta} \mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta} \frac{\partial^2 u_\beta}{\partial \xi_\gamma \, \partial \xi_\delta}.$$

Cherchons les solutions correspondant à la propagation d'une onde plane :

$$u_\alpha = U_\alpha \exp i\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \sum q_\gamma \xi_\gamma\right)$$

ω est la pulsation, λ la longueur d'onde acoustique, $\vec{U}$ le vecteur élongation de module maximum et $\vec{q}$ un vecteur unitaire normal aux plans d'ondes. Il vient :

$$\rho \omega^2 U_\alpha = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \sum_{\gamma\beta\delta} \mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta} \, q_\gamma \, q_\delta \, U_\beta$$

et si V est la vitesse de l'onde élastique :

$$\rho V^2 U_\alpha = \sum_{\gamma\beta\delta} \mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta} \, q_\gamma \, q_\delta \, U_\beta.$$

C'est l'équation fondamentale de la propagation d'une onde plane. Remarquons que les coefficients $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ et $\mathfrak{N}_{\alpha\delta,\beta\gamma}$ sont multipliés par le même facteur $q_\gamma \, q_\delta$ et n'interviennent donc que par leur somme

$$2 \mathfrak{N}'_{\alpha\gamma,\beta\delta} = \mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta} + \mathfrak{N}_{\alpha\delta,\beta\gamma}.$$

Ce sont les coefficients $\mathfrak{N}'_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, symétriques en $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$, en γ et δ, donc en α et β, au nombre de 36 pour un cristal triclinique, qui déterminent la vitesse de propagation d'une onde plane. Si l'onde n'est pas plane, il faut faire appel aux 45 coefficients élastique, comme dans les problèmes statiques.

VI. **Conséquences de la dissymétrie du tenseur des efforts.** — Nous avons publié par ailleurs [8] le tableau des nouvelles constantes élastiques et piézo électriques pour les 32 classes de symétrie du milieu cristallin. Notre tableau des constantes élastiques a été repris sous d'autres notations par Sir C. V. Raman et Viswanathan [7]. L'examen de ces tableaux conduit aux conclusions suivantes qui sont toutes en accord avec l'anisotropie cristalline et le principe de symétrie :

1° La partie centrale d'un cristal taillé en forme de cylindre peut tourner légèrement lorsqu'on appuie sur ses bases ; c'est le cas de la wulfénite comprimée suivant son axe quaternaire ou du quartz, de la tourmaline et de la calcite comprimés normalement à leur axe ternaire.

2° Il est possible de créer une polarisation piézoélectrique parallèle à certaines directions cristallographiques auxquelles la théorie de Voigt ne reconnaît pas cette possibilité : c'est le cas de l'axe quaternaire du sulfate de nickel et de l'axe ternaire du quartz α ou β. De plus, les cristaux de la classe 29 (*0*,432) appartement à l'hémiédrie énantiomorphe cubique qui, quoique dénués de centre de symétrie, n'étaient pas considérés comme piézoélectriques, peuvent être polarisés par des efforts dissymétriques.

3° Chaque fois que suivant deux directions cristallographiques perpendiculaires de natures différentes, $O\xi_1$ et $O\xi_2$ peuvent se propager deux

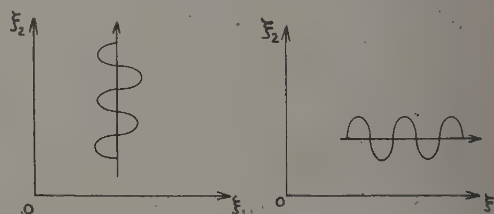


Fig. 7. — Propagation de deux vibrations transversales pures suivant deux directions différentes. S'il s'agit d'ondes se propageant dans un cristal de phosphate monoammonique orienté de telle sorte que $O\xi_1$ soit un axe binaire et $O\xi_2$ l'axe quaternaire inverse, nous avons montré que, contrairement à la théorie classique, les vitesses de propagation ne sont pas égales.

vibrations purement transversales dirigées, la première suivant $O\xi_2$, la seconde suivant $O\xi_1$ (*fig.* 7), la théorie classique leur affecte la même vitesse de propagation.

Nous estimons, au contraire, que ces vitesses sont différentes ; l'expérience a été réalisée sur le phosphate monoammonique [9]. Les vitesses de propagation mesurées par la méthode de Bergmann-Schaefer sont les suivantes : 2,06 km/s suivant l'axe binaire et 2,40 km/s suivant l'axe quaternaire. Dans cette expérience simple il est évident que les perturbations apportées à l'édifice cristallin sont différentes pour les deux types d'ondes et il est logique que leurs vitesses de propagation soient différentes.

Il est probable que l'incertitude qui règne actuellement sur les valeurs des constantes élastiques cristallines provient, en grande part, d'une théorie insuffisante. Il importe que les résultats expérimentaux soient donnés dorénavant dans le cadre de la nouvelle théorie, laquelle est plus simple que l'ancienne car elle est plus proche de la symétrie des phénomènes.

Manuscrit reçu le 15 juin 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] CAUCHY, Mémoires de l'Académie des Sciences, IX, 114, X, 293, XVIII, 153.
[2] VOIGT (W.), Lehrbuch der Krystallphysik, Teubner, Berlin, 1910.
[3] BORN (M.), Dynamik der Krystallgitter, Teubner, Berlin, 1915.
[4] LAVAL (J.), Cours oral au Collège de France, 1950-1951 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1947 ; Congrès Solvay, rapports et discussions, Stoops, Bruxelles, 1952 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1773 ; *Bull. Soc. franç. Minéral Crist.*, 1954, **77**, 219 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1956.
[5] LE CORRE (Y.), *Thèses*, Paris, 15 juin 1953, publiées dans *Bull. Soc. franç. Minéral. Crist.*, 1954, **77**, 1363 ; *Bull. Soc. franç. Minéral. Crist.*, 1955, **78**, 33.
[6] VISWANATHAN (K. S.), *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1954, **39** A, 196 ; *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1955, **41** A, 98.
[7] RAMAN (C. V.) et VISWANATHAN (K. S.), *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1955, **42** A, 51 ; *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1955, **42** A, 111.
[8] LE CORRE (Y.), *Bull. Soc. franç. Minéral. Crist.*, 1953, **76**, 464.
[9] LE CORRE (Y.), *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1903.

REVUE DES LIVRES

GAMOW (G.), **Monsieur Tompkins explore l'atome.** (1 vol., 16 × 22 cm, 120 p., 24 fig., Dunod, Paris, 1954, 440 F.)

M. Tompkins, dont nous avions fait la connaissance au pays des merveilles relativistes et quantiques, rencontre ici le démon de Maxwell, d'illustre mémoire, puis le Révérend Père Paulini, chargé de surveiller la circulation des électrons et enfin le vieil artisan sculpteur, qui tourne, avec du bois quantique, des protons et des neutrons et les assemble sans colle pour en fabriquer toutes sortes de nuclides.

Comme dans les autres ouvrages de cette série, les divagations de M. Tompkins ont pour origine les conférences de vulgarisation de son beau-père, le professeur à barbe blanche. Ici le cycle de conférences porte sur l'histoire de la physique atomique et de la chimie nucléaire. Il est traité en quatre points : « Réalité de l'atome » (expériences de Jean Perrin et de Bragg) ; « L'intérieur de l'atome » (théorie de Niels-Bohr) ; « Des trous dans le vide » (théorie de Dirac) ; « Le monde intime du noyau » (réactions nucléaires).

On peut penser que les travaux scientifiques de G. Gamow pèseront plus lourd, aux yeux de la Renommée, que les aventures de M. Tompkins. Mais en cette matière, la prophétie est incertaine, comme on peut le voir par l'exemple de G. L. Dodgson, dont les traités de mathématiques paraissent aujourd'hui bien oubliés, alors que son *Alice au pays des merveilles* a conquis l'immortalité....

M. JESSEL.

La chimie des hautes températures. (Colloque National du C. N. R. S., Paris, mai 1954.) 1 vol., 16 × 24 cm, 264 pages, C. N. R. S., Paris, 1955, 2 000 F.

Ce livre réunit les communications effectués au Colloque National de mai 1954 sur la Chimie des Hautes Températures.

Les techniques modernes de production et de mesure des hautes températures ainsi que les matériaux réfractaires nouveaux constituent le sujet d'une partie des communications ; l'autre étant consacrée à l'étude de phénomènes physiques et électrolytiques à haute température.

R. BUVET.

HOLLAENDER (Alexandre), **La biologie des radiations.** (Radiation Biology), volume III. Lumière visible et presque visible. (1 vol. relié de 765 p., 15 × 23 cm, McGraw-Hill, New-York, 1956, prix $ 10 (en anglais).

L'action biologique de la lumière constitue un sujet passionnant non seulement pour le biologiste, mais aussi pour le physicien. La table des chapitres de ce volume, traités chacun par des auteurs différents, est rendue attrayante par l'énoncé des problèmes traités et par les personnalités qui ont été appelées à les rédiger. Malheureusement, le lecteur physicien (et non biologiste) éprouve une certaine déception ! Il se trouve en présence d'un long catalogue de résumés de mémoires expérimentaux, et éprouve une grande peine à se faire une idée exacte des faits acquis avec certitude. Bien entendu, cela n'est pas général ; la définition de la photosynthèse, phénomène fondamental de la biologie végétale, est claire ; et le physicien est surpris par la valeur élevée des rendements d'un phénomène mettant en jeu plusieurs quanta de lumière par molécules. Table des matières : 1. Échange d'énergie dans les photoréactions. 2. Structure électronique et excitation des polyènes et porphyrènes. 3. Génération, contrôle et mesure de l'énergie de radiation visible et presque visible. 4. Rendement énergétique en photosynthèse. 5. Mécanisme de la photosynthèse. 6. Absorption, action et spectre de fluorescence des pigments de photosynthèse dans les cellules vivantes et en solution. 7. Formation et accumulation de la chlorophylle dans les plantes. 8. Réduction des nitrates. 9. Phototropisme. 10. Photopériodisme. 11. Germination des semances. 12. Viscosité, perméabilité et écoulement photoplasmique. 13. Phénomènes électriques dans la vision. 14. Photorécepteurs invertébrés. 15. Action photodynamique et ses effets pathologiques.

J. WINTER.

VALEUR LIMITE, POUR LES TRÈS FAIBLES ANGLES, DE L'INTENSITÉ OBSERVABLE DU RAYONNEMENT X DIFFUSÉ PAR LES FLUIDES

Par G. FOURNET,
École Supérieure de Physique et Chimie.

Sommaire. — La valeur limite de l'intensité du rayonnement X diffusé par un fluide sous de très faibles angles a été récemment contreversée. Après avoir donné un critère permettant d'extraire « l'intensité observable » de l'intensité totale, nous montrons que les formules classiques sont en accord avec nos résultats (en ce qui concerne l'intensité observable) obtenus au moyen d'une analyse plus fine des phénomènes.

1. **Introduction.** — L'expression de l'intensité du rayonnement X diffusé par un ensemble de particules identiques, à symétrie sphérique, est généralement mise sous la forme

$$I_0(s) = I_e(s)\,\overline{N}\,F^2(s)\left\{1 + n_1\int_0^\infty [P(r, n_1) - 1]\,\frac{\sin 2\pi rs}{2\pi rs}\,4\pi r^2\,\mathrm{d}r\right\} \quad (1)$$

où s désigne le rapport $2\sin\theta/\lambda$ (2θ et λ sont respectivement l'angle de diffusion et la longueur d'onde du rayonnement),

$I_e(s)$, l'intensité diffusée par un électron dans les conditions considérées,

$\overline{N}$, le nombre moyen de particules en examen situées dans le volume irradié,

$F(s)$, le facteur de structure des particules.

Les notations n_1 et $P(r, n_1)$ sont classiques ; les définitions correspondantes sont rappelées dans le corps du présent article.

Nous avons déjà indiqué [3], en perfectionnant les idées de quelques auteurs, qu'il faut ajouter un terme à l'expression (1) pour obtenir l'intensité totale diffusée $I_t(s)$. Ce terme complémentaire ne présente de valeurs notables que pour les très faibles angles, largement inférieurs au degré ; il est pratiquement négligeable pour les angles observables et c'est pour cela que nous avons désigné [3] l'expression (1) par « intensité observable » $I_0(s)$.

La notion de valeur limite $I_0(0)$ de l'intensité observable provient des difficultés expérimentales et théoriques de mesurer correctement les phénomènes de diffusion aux très petits angles. Cette valeur limite est assez bien définie expérimentalement par le prolongement « au sentiment » d'une courbe expérimentale.

La relation (1) permet d'obtenir pour cette valeur limite

$$I_0(0) = I_e(0)\,\overline{N}\,F^2(0)\left\{1 + n_1\int_0^\infty [P(r, n_1) - 1]\,4\pi r^2\,\mathrm{d}r\right\}. \quad (2)$$

Cette expression n'est pas uniformément admise. Pour les auteurs qui en sont partisans la valeur numérique de (2) est encore sujet de discussion ; certains indiquent pour cette valeur

$$I_0(0) = I_e(0)\,\overline{N}\,F^2(0)\,n_1\,kT\,\chi \quad (3)$$

où χ est le coefficient de compressibilité isotherme, tandis que d'autres fournissent zéro [1, 2, 5].

En travaillant sur ce sujet nous nous sommes aperçus que cette question est très délicate et que la plupart des calculs qui ont été effectués dans ce domaine ne sont pas assez rigoureux pour entraîner une conviction universelle. Nous nous proposons dans cet article de montrer que la valeur limite est définie par (2) et (3) pour le modèle de fluide que nous définissons dans le paragraphe 3.

2. **Définition de l'intensité observable.** — Avant de définir ce modèle nous désirons revenir sur la notion d'intensité observable pour en donner une définition précise. Les expériences de diffusion des rayons X et leur dépouillement sont toujours effectués en supposant que, les corrections d'absorption étant faites, les intensités observées sont proportionnelles aux nombres de particules en examen. Nous définirons donc l'intensité observable comme étant la portion de l'intensité totale qui varie linéairement avec le nombre moyen $\overline{N}$ de particules irradiées. Avec cette définition l'influence de la forme du volume V (la notion de forme excluant la notion d'étendue) ne peut se faire sentir que dans le terme complémentaire $I_p(s)$.

3. **Définition du modèle de fluide.** — Nous considérons un ensemble de N_0 particules contenues dans une enceinte de volume V_0. Cet ensemble est défini de la façon suivante : les particules sont toutes identiques ; la statistique classique de Boltzmann est utilisée ; l'énergie totale du fluide peut s'exprimer sous la forme

$$E = \sum^{N_0}\frac{1}{2}mv_k^2 + \sum^{N_0} U_k + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N_0}\sum_{k\neq j=1}^{N_0}\Phi_{kj}\,; \quad (4)$$

la première somme concerne l'énergie cinétique

(m est la masse d'une particule) ; elle comprend N_0 termes. La seconde somme comprend également N_0 termes, U_k étant le potentiel d'où dérive le champ de force extérieur agissant sur la k[ième] particule ; nous négligerons l'action de la pesanteur de sorte que U ne sert qu'à symboliser sous forme d'un « champ répulsif très localisé mais intense » [7] l'action des parois limitant le volume V_0. Le troisième terme de (4) comprend effectivement $\frac{N_0(N_0-1)}{2}$ valeurs du potentiel Φ_{kj} chaque valeur correspondant à chacun des $\frac{N_0(N_0-1)}{2}$ couples formés par les N_0 particules. Les particules possédant la symétrie sphérique, nous supposerons que le potentiel Φ_{kj} ne dépend que de la distance r_{kj} entre les particules k et j. Les valeurs de la fonction $\Phi(r)$ sont extrêmement élevées pour les petites valeurs de r (traduction de l'impénétrabilité des particules) et très faibles et même sensiblement nulles pour les valeurs de r grandes devant les dimensions des particules en examen mais extrêmement petites devant les dimensions de l'enceinte.

Pour décrire les propriétés du fluide nous n'utiliserons que deux fonctions : la fonction $n_1(\vec{R}_k)$ telle que

$$n_1(\vec{R}_k)\,\mathrm{d}\vec{R}_k$$

est la probabilité de trouver un centre de particule dans l'élément de volume $\mathrm{d}\vec{R}_k$ entourant l'extrémité du vecteur $\vec{R}_k$; la fonction $n_2(\vec{R}_k, \vec{R}_j)$ telle que

$$n_2(\vec{R}_k, \vec{R}_j)\,\mathrm{d}\vec{R}_k\,\mathrm{d}\vec{R}_j$$

est la probabilité de trouver *à la fois* le centre d'une particule dans l'élément $\mathrm{d}\vec{R}_k$ et le centre d'une *autre* particule dans l'élément $\mathrm{d}\vec{R}_j$.

Nous allons maintenant donner les résultats que Yvon [7] a obtenu sans aucune approximation, pour ce modèle. La fonction $n_1(\vec{R}_k)$ possède une valeur constante n_1 dans à peu près toute l'étendue de l'enceinte V_0 et ne présente des valeurs différentes de cette constante que sur les bords de l'enceinte V_0 ; dans notre modèle ces variations sont dues au potentiel U.

La fonction $n_2(\vec{R}_k, \vec{R}_j)$ peut s'exprimer sous la forme

$$n_2(\vec{R}_k, \vec{R}_j) = n_1(\vec{R}_k)\,n_1(\vec{R}_j)\left[P(\vec{R}_k, \vec{R}_j) + \frac{1}{N_0}Q(\vec{R}_k, \vec{R}_j) + \frac{1}{N_0^2}\cdots\right]. \quad (5)$$

Dans un domaine V_1 un peu plus restreint que celui où $n_1(\vec{R}_k)$ est constant et égal à n_1 la fonction $P(\vec{R}_k, \vec{R}_j)$ ne dépend que de n_1 et de la distance r_{kj} entre les centres des particules en examen ; nous noterons cette fonction par $P(r_{kj}, n_1)$; sur les bords du volume V_0 la fonction $P(\vec{R}_k, \vec{R}_j)$ présente quelques variations par rapport à celles qui seraient déterminées à partir de $P(r_{kj}, n_1)$.

La fonction $Q(\vec{R}_k, \vec{R}_j)$ n'a pas été complètement déterminée par Yvon ; il a été simplement montré que pour les distances r_{kj} grandes devant les dimensions des particules en examen on obtenait

$$Q(\vec{R}_k, \vec{R}_j) = -\,b(\vec{R}_k)\,b(\vec{R}_j). \quad (6)$$

La fonction $b(\vec{R}_k)$, dont la valeur est constante dans le domaine V_1 (cette valeur ne dépend que de n_1), présente des variations sur les bords de V_0.

Pour résumer les résultats d'Yvon que nous venons d'exposer nous pouvons indiquer que dans une très grande partie V_1 de V_0 la fonction $n_1(\vec{R}_k)$ présente une valeur constante n_1 très voisine de N_0/V_0. Dans ce domaine V_1 la fonction $n_2(\vec{R}_k, \vec{R}_j)$ ne dépend que de la distance r_{kj} entre les centres des deux particules k et j considérées ; pour les valeurs de r_{kj} comprises entre 0 et plusieurs diamètres de particules (20 par exemple) nous avons

$$n_2(\vec{R}_k, \vec{R}_j) = n_2(r_{kj}) = n_1^2\left[P(r_{kj}, n_1) + \frac{1}{N_0}Q(r_{kj}, n_1) + \ldots\right]; \quad (7)$$

pour les grandes valeurs de r_{kj} nous avons plus simplement

$$n_2(\vec{R}_k, \vec{R}_j) = n_2(r_{kj}) = n_1^2\left[1 - \frac{1}{N_0}b^2(n_1) + \ldots\right]. \quad (8)$$

Le terme en $1/N_0$ des développements (7) et (8) n'a jamais été considéré dans des calculs de diffusion ; nous montrerons qu'il peut être essentiel aussi donnons nous la valeur de $b^2(n_1)$ déterminée par Yvon

$$b^2(n_1) = 1 + n_1\int_0^\infty [P(r, n_1) - 1]\,4\pi r^2\,\mathrm{d}r + \ldots, \quad (9)$$

le premier terme négligé étant en $1/N_0$.

4. Calcul de l'intensité du rayonnement diffusé. — L'expression générale et complète de l'intensité moyenne diffusée par un ensemble de N_0 particules contenues dans un volume V_0 dans le cas où le volume irradié est $V \leqslant V_0$ est fournie par [4]

$$\overline{I_t(\vec{s})} = I_e(s)\,F^2(s)\left\{\int_V n_1(\vec{R}_k)\,\mathrm{d}\vec{R}_k + \int_V\int_V \cos\left[2\pi\,\vec{s}\,.(\vec{R}_k - \vec{R}_j)\right] n_2(\vec{R}_k, \vec{R}_j)\,\mathrm{d}\vec{R}_k\,\mathrm{d}\vec{R}_j\right\} \quad (10)$$

où le vecteur $\vec{s}$, de module s, est dirigé suivant la bissectrice intérieure des directions des rayonnements incident et diffusé.

Nous allons considérer le cas où le volume irradié est compris dans le volume V_1 (cf. paragraphe 3) ; nous obtenons à partir de (10)

$$\overline{I_t(\vec{s})} = I_e(s)\, F^2(s) \left\{ \int_V n_1 \,\mathrm{d}\vec{R_k} + \int_V\int_V \cos\left[2\pi \vec{s}\,.(\vec{R_k}-\vec{R_j})\right] n_1^2\left[P(r_{kj}, n_1) + \frac{1}{N_0} Q(r_{kj}, n_1) + \ldots\right] \mathrm{d}\vec{R_k}\,\mathrm{d}\vec{R_j}\right\}. \quad (11)$$

Nous pouvons maintenant considérer le pouvoir diffusant

$$\frac{\overline{I_t(\vec{s})}}{I_e(s)\, F^2(s)}$$

comme constitué d'une somme de cinq termes que nous désignerons par A, B, C, D et E

$$A = \int_V n_1 \,\mathrm{d}\vec{R_k}$$

$$B = n_1^2 \int_V\int_V [P(r_{kj}, n_1) - 1] \cos\left[2\pi \vec{s}\,.(\vec{R_k}-\vec{R_j})\right] \mathrm{d}\vec{R_k}\,\mathrm{d}\vec{R}$$

$$C = n_1^2 \int_V\int_V 1\,.\cos\left[2\pi \vec{s}\,.(\vec{R_k}-\vec{R_j})\right] \mathrm{d}\vec{R_k}\,\mathrm{d}\vec{R_j}$$

$$D = \frac{n_1^2}{N_0}\int_V\int_V [Q(r_{kj}, n_1) + b^2(n_1)] \cos\left[2\pi \vec{s}\,(\vec{R_k}-\vec{R_j})\right] \mathrm{d}\vec{R_k}\,\mathrm{d}\vec{R_j}$$

$$E = \frac{n_1^2}{N_0}\int_V\int_V [-\,b^2(n_1)] \cos\left[2\pi \vec{s}\,.(\vec{R_k}-\vec{R_j})\right] \mathrm{d}\vec{R_k}\,\mathrm{d}\vec{R_j}.$$

Le calcul du terme A est très simple et fournit la valeur $n_1 V$; cette valeur représente le nombre moyen $\overline{N}$ de particules situées dans le volume V.

Les termes C et E sont proportionnels à l'intégrale double

$$\int_V\int_V \cos\left[2\pi \vec{s}\,.(\vec{R_k}-\vec{R_j})\right] \mathrm{d}\vec{R_k}\,\mathrm{d}\vec{R_j} \quad (12)$$

qui peut s'interpréter comme représentant l'intensité diffusée (cf. [3] par exemple) par une particule homogène, de densité électronique égale à l'unité et de volume V. Nous désignons par $V^2\, i(\vec{s})$ la valeur de cette intégrale double ; d'après cette définition la valeur de $i(0)$ est l'unité, nous savons d'autre part que pour une « particule » d'un volume V dont l'ordre de grandeur est de plusieurs mm³ la fonction $i(\vec{s})$ décroît extrêmement rapidement avec s. Avec ces notations les termes C et E peuvent maintenant s'écrire sous la forme

$$C = n_1^2\, V^2\, i(\vec{s}) = \overline{N}^2\, i(\vec{s})$$

$$E = \frac{n_1^2}{N_0}[-\,b^2(n_1)]\, V^2\, i(\vec{s}) = -\frac{\overline{N}^2}{N_0}\, b^2(n_1)\, i(\vec{s}).$$

Le calcul du terme B s'effectue par l'intermédiaire des stades suivants :

— nous prenons comme nouvelles variables d'intégration

$$\vec{r_{kj}} = \vec{R_k} - \vec{R_j} \quad \text{et} \quad \vec{R_j}$$

$$B = n_1^2 \int_V \mathrm{d}\vec{R_j} \int_{\text{volume permis à } \vec{r_{kj}}} [P(r_{kj}, n_1) - 1] \cos\left[2\pi \vec{s}\,.\,\vec{r_{kj}}\right] \mathrm{d}\vec{r_{kj}}.$$

— la fonction $P(r_{kj}, n_1) - 1$ étant pratiquement nulle pour des valeurs de r_{kj} très faibles devant les dimensions de V nous pouvons remplacr le « volume permis au vecteur $\vec{r_{kj}}$ » par un volume infiniment étendu.

L'intégrale par rapport à r_{kj} devient ainsi

$$\int_\infty [P(r_{kj}, n_1) - 1] \cos\left[2\pi \vec{s}\,.\,\vec{r_{kj}}\right] \mathrm{d}\vec{r_{kj}} \quad (13)$$

où nous pouvons maintenant supprimer l'indice kj et considérer simplement l'élément d'intégration $\mathrm{d}\vec{r}$; une intégration effectuée sur des vecteurs $\vec{r}$ de même module mais de toutes les orientations possibles fournit pour (13)

$$\int_0^\infty [P(r, n_1) - 1]\, \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr}\, 4\pi r^2\, \mathrm{d}r$$

ce qui permet tous calculs faits, d'écrire B sous la forme

$$B = n_1 \overline{N} \int_0^\infty [P(r, n_1) - 1]\, \frac{\sin 2\pi rs}{2\pi rs}\, 4\pi r^2\, \mathrm{d}r.$$

Par des raisonnements analogues la valeur du terme D est

$$D = \frac{n_1 \overline{N}}{N_0} \int^\infty [Q(r, n_1) + b^2(n_1)]\, \frac{\sin 2\pi rs}{2\pi rs}\, 4\pi r^2\, \mathrm{d}r$$

puisque la fonction $Q(r, n_1) + b^2(n_1)$ est pratiquement nulle pour des valeurs de r petites devant les dimensions du volume V.

5. **L'intensité observable.** — Grâce au critère que nous avons précédemment défini nous voyons que l'intensité observable, groupant les termes A, B et D, est

$$I_0(s) = \overline{N}\, I_e(s)\, F^2(s) \left\{ 1 + n_1 \int_0^\infty [P(r, n_1) - 1]\, \frac{\sin 2\pi rs}{2\pi rs}\, 4\pi r^2\, \mathrm{d}r + \frac{n_1}{N_0}\int_0^\infty [Q(r, n_1) + b^2(n_1)]\, \frac{\sin 2\pi rs}{2\pi rs}\, 4\pi r^2\, \mathrm{d}r + \ldots \right\} \quad (14)$$

tandis que le terme complémentaire $I_p(\vec{s})$ s'écrit sous la forme

$$I_p(\vec{s}) = I_e(s)\, F^2(s)\, \overline{N}^2\, i(\vec{s}) \left[1 - \frac{b^2(n_1)}{N_0} + \ldots\right]. \quad (15)$$

L'intégrale en $Q(r, n_1)$ étant du même ordre de grandeur que l'intégrale en $P(r, n_1)$ nous voyons que l'expression de l'intensité observable est bien celle que nous avons donnée (1) au début de cet article, à des corrections tout à fait négligeables en $1/N_0$ près.

Les termes en $Q(r, n_1)$ (et sa limite $b^2(n_1)$) jouent un rôle quand on considère un angle de diffusion extrêmement faible et tendant vers zéro. Dans ce cas le deuxième terme de $I_p(0)$

$$- I_e(0)\, F^2(0)\, \overline{N}^2\, i(0) \frac{b^2(n_1)}{N_0} = - \frac{\overline{N}}{N_0} . \overline{N} I_e(0)\, F^2(0)\, b^2(n_1)$$

peut être du même ordre de grandeur que la valeur limite $I_0(0)$ puisque $b^2(n_1)$ est de l'ordre de l'unité l'unité (cf. (9)). Si nous nous limitons dans l'expression de l'intensité totale $I_t(0)$ aux termes dont les ordres de grandeur sont $\overline{N}^2$ et $\overline{N}$ nous pouvons donc négliger le terme en $Q(r, n_1)$ et $b^2(n_1)$ provenant de l'intensité observable mais nous devons prendre en compte le terme en $b^2(n_1)$ du terme complémentaire $I_p(0)$ pour écrire

$$\frac{I_t(0)}{\overline{N} I_e(0)\, F^2(0)} = 1 + n_1 \int_0^\infty [P(r, n_1) - 1]\, 4\pi r^2\, dr + \ldots$$
$$+ \overline{N} - \frac{\overline{N}}{N_0} b^2(n_1) + \ldots \quad (16)$$

Cette expression va nous permettre de montrer comment certains auteurs [1], [2], [5] ont pu croire que la limite $I_0(0)$ (qui correspond à la première ligne du second membre de (16)) était nulle. Considérons le cas où le volume V_0 contenant les particules est totalement irradié ; l'amplitude diffusée à l'angle nul est $N_0\sqrt{I_e(0)}\, F(0)$ et nous avons donc alors :

$$I_t(0) = N_0^2\, I_e(0)\, F^2(0). \quad (17)$$

Les calculs que nous avons développés dans le paragraphe 4 ne sont valables en toute rigueur que lorsque le volume irradié V est compris dans le volume V_1, lui-même plus petit que V_0. La façon dont nous avons défini V_1 montre que le rapport V_1/V_0 est d'autant plus près de l'unité que V_0 est plus grand ; nous pouvons donc dans le cas où $V = V_0$ employer nos résultats, et en particulier l'expression (16), en ne commettant sur les termes écrits de cette expression (16) que des erreurs aussi faibles que nous le désirons. Nous obtenons ainsi avec $\overline{N} = N_0$ (cf. (17)).

$$\frac{I_t(0)}{N_0\, I_e(0)\, F^2(0)} = N_0 = 1 + n_1 \int_0^\infty [P(r, n_1) - 1]\, 4\pi r^2\, dr + \ldots$$
$$\ldots + N_0 - b^2(n_1) + \ldots$$

Pour satisfaire cette égalité quand le terme en $b^2(n_1)$ n'a pas été pris en compte, il ne reste plus qu'à écrire que

$$1 + n_1 \int_0^\infty [P(r, n_1) - 1]\, 4\pi r^2\, dr$$

est égal à zéro ; c'est ainsi que cette relation que nous condamnons a été obtenue. Si par contre on considère le terme en $b^2(n_1)$ et sa valeur (9) on obtient l'identité $N_0 = N_0$.

On trouvera dans de nombreux articles le passage de (2) à (3) (cf. par exemple [6], [7] et [3]).

6. **Conclusions.** — Nous pouvons maintenant voir pourquoi le calcul de la limite de l'intensité observable pour les très faibles angles est particulièrement délicat. Si l'intensité observable $I_0(0)$ est de l'ordre de N, le terme complémentaire $I_p(0)$ et l'intensité totale $I_t(0)$ sont de l'ordre de N^2 ; cf. les relations (14), (15) et l'égalité

$$I_t(0) = I_0(0) + I_p(0).$$

Une erreur relative de $1/N$ sur le terme complémentaire $I_p(0)$ soit une erreur absolue de l'ordre de $N^2 \times \frac{1}{N} = N$ est donc du même ordre de grandeur que l'intensité observable ; cette remarque permet de nous rendre compte de la précision et de la rigueur nécessaires dans le calcul du terme complémentaire et nous explique le rôle essentiel, contrairement à ce que l'on pourrait penser, du terme en $Q(r, n_1)/N_0$ du développement de $n_2(r)$ dans ce calcul ; Yvon lui-même reconnaît que la « différence entre

$$n_2(r) = n_1^2\, P(r, n_1) + n_1^2 \frac{Q(r, n_1)}{N_0} + \ldots$$

et $n_1^2\, P(r, n_1)$ est un peu subtile ».

L'expression (16) nous montre que le rôle de $b^2(n_1)$ peut être négligé quand N_0 est grand devant $\overline{N}$; c'est pour cela qu'il est relativement facile d'obtenir [3] des conclusions exactes dans le cas où le volume irradié V est petit devant le volume V_0.

Nous pensons montrer dans un prochain article comment il est possible d'appliquer un certain nombre des idées que nous venons de développer à la diffusion des rayons X par les substances amorphes.

Manuscrit reçu le 17 avril 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bagchi (S. N.), *Acta Cryst.*, 1954, **7**, 665.
[2] Bagchi (S. N.), Communication personnelle.
[3] Fournet (G.), *Bull. Soc. franç. Minéral. Crist.*, 1951, **74**, 39.
[4] Fournet (G.), Article « Diffusion des rayons X par les fluides » dans *Handb. der Physik*, Springer-Verlag, 1957.
[5] Hosemann, Communication personnelle.
[6] Ornstein (L. S.) et Zernicke (F.), *Physik Z.*, 1926, **27**, 76.
[7] Yvon (J.), Actualités Scientifiques et Industrielles, Hermann, nos 542 et 543.

LE RENDEMENT DE FLUORESCENCE DE LA COUCHE K. MESURES SPECTROMÉTRIQUES SUR ${}^{99}_{43}$Tc* (6,04 h) ET ${}^{115}_{49}$In* (4,5 h)

Par JEANNE LABERRIGUE-FROLOW et PIERRE RADVANYI,
Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires, Collège de France.

Sommaire. — Nous avons étudié avec un spectromètre β les électrons Auger K et les électrons de conversion K dans les transitions isomériques de ${}^{99}_{43}$Tc* et ${}^{115}_{49}$In* afin de déterminer le rendement de fluorescence de la couche K, R_K, de ces deux éléments. Les valeurs obtenues sont : pour Tc, $R_K = 0{,}70 \pm 0{,}03$ et pour In, $R_K = 0{,}87 \pm 0{,}03$; les intensités relatives des raies Auger K-LL, K-LX et K-XY sont respectivement : 1 : 0,48 : 0,05 pour Tc, et 1 : 0,42 : 0,05 pour In. En nous basant sur les déterminations de R_K publiées depuis 1946 nous avons calculé une nouvelle courbe semi-empirique, par la méthode des moindres carrés, en utilisant la formule théorique de Burhop $\left(\frac{R_K}{1 - R_K}\right)^{1/4} = A + BZ + CZ^3$; les valeurs trouvées pour les coefficients sont :

$$A = -0{,}0217 \qquad B = 0{,}0332 \qquad C = -1{,}14 \times 10^{-6}.$$

I. **Introduction.** — Il est nécessaire dans divers problèmes de physique nucléaire de connaître avec exactitude plusieurs constantes atomiques, tel le rendement de fluorescence de la couche K, R_K ; sa valeur intervient notamment d'une manière très sensible dans certaines déterminations du rapport $\frac{\text{capture } L}{\text{capture } K}$ [1]. Des calculs théoriques non relativistes et relativistes de R_K (et des intensités relatives des raies Auger K) ont été faits, en 1935 et 1936, avec des fonctions d'onde hydrogénoïdes en appliquant les règles de Slater pour tenir compte de l'effet d'écran [2-3-4-5] ; mais la précision obtenue avec ces fonctions d'onde paraît insuffisante pour les besoins actuels des expérimentateurs. Ceux-ci tirent donc en général R_K de différentes courbes semi-empiriques ou empiriques. Cependant les résultats expérimentaux sur R_K présentent relativement une grande dispersion.

Aussi nous a-t-il paru intéressant, de déterminer quelques rendements de fluorescence de la couche K.

La méthode que nous avons employée consiste à étudier à l'aide d'un spectromètre β, les électrons Auger K émis à la suite de la conversion interne dans la couche K d'un rayonnement γ nucléaire.

Le rapport de l'intensité des raies Auger K à celle de la raie de conversion K donne la valeur du rendement Auger K : R_{AK}, d'où on déduit le rendement de fluorescence K : $R_K = 1 - R_{AK}$.

Cette méthode a pour avantage de procéder par comparaison directe ; elle permet ainsi des déterminations précises. Elle a déjà été utilisée par différents auteurs [6-7-8] surtout pour des éléments lourds, mais dans ce domaine la valeur de R_K varie peu avec Z ; nous l'avons appliquée à des éléments de Z inférieur à 50, domaine de grande variation de R_K en fonction de Z.

II. **Choix et préparation des sources.** — Nous avons choisi pour notre étude deux isomères : *${}^{99}_{43}$Tc de période 6,04 heures et *${}^{115}_{49}$In de période 4,5 heures. Le rendement de fluorescence K du technétium n'avait pas encore été mesuré ; celui de l'indium avait été déterminé sur le radio-isotope ^{113}In par Harrison, Crawford et Hopkins [9] au compteur proportionnel.

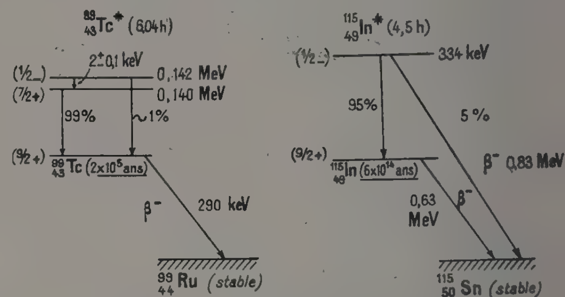


FIG. 1. — Schémas de désintégration de ${}^{99}_{43}$Tc* et ${}^{115}_{49}$In* d'après [10].

Il nous a semblé préférable de ne pas choisir pour notre expérience un nuclide se transformant par capture : il aurait fallu alors tenir compte de la capture L et des embranchements éventuels vers les différents niveaux et ceci aurait introduit une incertitude supplémentaire.

^{99}Tc et ^{115}In dans leurs états fondamentaux sont radioactifs β⁻, mais avec des périodes très longues, et cette activité ne peut donc jouer aucun rôle dans notre travail. L'isomère *^{115}In présente un faible embranchement β⁻ d'environ 5 % donnant un fond continu peu intense.

Le technétium et l'indium ont été préparés et séparés au Commissariat à l'Énergie Atomique à partir de molybdène et de cadmium irradiés en neutrons, Tc a été séparé parfaitement sans entraîneur ; dans l'extraction de In un peu d'entraîneur restait présent.

La difficulté principale de cette méthode par spectrométrie β réside dans la détermination correcte de l'intensité des électrons Auger. Cette difficulté est d'autant plus sensible que l'élément

étudié a un *Z* plus petit. Il faut veiller particulièrement à réduire l'épaisseur de la source et de son support et à bien connaître l'effet de la fenêtre du compteur servant de détecteur.

Nous avons préparé nos sources par sublimation à l'air sur des feuilles de LC 600 d'épaisseur environ 20 μg/cm². Les sources, d'un diamètre bien défini de 2 mm, n'avaient pas d'épaisseur mesurable Le dépôt de Tc ainsi obtenu était absolument invisible à l'œil nu ; le dépôt de In était visible et devait donc avoir une épaisseur plus grande ; cela est confirmé par la forme des raies Auger *K* du côté des faibles énergies.

III. **Dispositif expérimental. Facteur de correction dû à la fenêtre du compteur.** — Nous avons utilisé le spectromètre β type Slätis-Siegbahn de notre laboratoire avec une ouverture de diaphragme correspondant à une résolution de 1,8 % pour nos sources.

Il est nécessaire de connaître exactement le comportement du détecteur pour les électrons Auger examinés, c'est-à-dire dans un domaine d'énergie allant de 10 à 30 keV. Le détecteur utilisé était un compteur Geiger comportant sur sa paroi latérale une fenêtre de 8 mm de diamètre. Nous avons préféré ne pas utiliser de grille de support pour la fenêtre ; celle-ci était alors constituée par une feuille de formvar d'épaisseur ∼ 60 μg/cm². L'influence de la fenêtre a été déterminée en relevant au début et à la fin des expériences le spectre β^- de ^{35}S dont la forme (permise) est bien connue jusqu'à moins de 5 keV [11]. L'écart de la forme du spectre β^- que nous obtenions par rapport à la forme réelle, qui est évaluée par le tracé de la droite de Fermi correspondante, donne le facteur de correction à apporter à nos mesures. Le fait

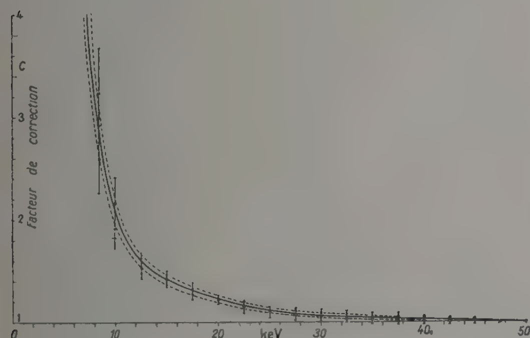


FIG. 2. — Correction due à la fenêtre du compteur (∼ 60 μg/cm²).

d'encadrer ainsi notre expérience par deux étalonnages nous assurait que la déformation de la fenêtre de formvar n'était pas importante au cours du temps. La source de ^{35}S, séparée parfaitement sans entraîneur par une méthode pratiquée et mise au point par M. Marius Chemla [12], était déposée par sublimation sur une feuille de LC 600 de ∼ 20 μg/cm² comme les sources de Tc et de In.

La figure 2 donne le facteur de correction obtenu. Les points relatifs aux deux séries de mesures se recouvrent bien, compte tenu des marges d'erreur ; l'erreur sur le facteur de correction dans le domaine d'énergie qui nous intéresse est de l'ordre de 3 %. Le facteur de correction est pratiquement égal à 1 au-dessus de 45 keV ; la fenêtre arrête tout rayonnement au-dessous de 5 keV environ. Nos résultats sont légèrement différents des valeurs indiquées par Saxon [13], ce qui indique une fois de plus la nécessité, pour des déterminations quantitatives précises, d'étalonner chaque appareillage utilisé.

IV. **Résultats expérimentaux** [14]. — La figure 3 donne les spectres obtenus pour les électrons

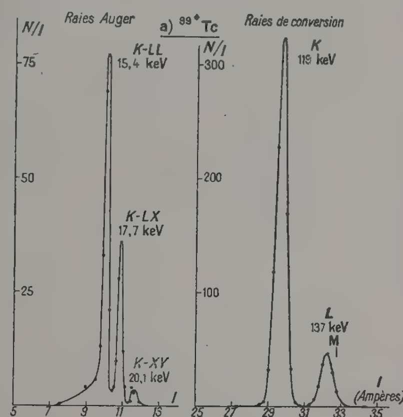


FIG. 3*a*.

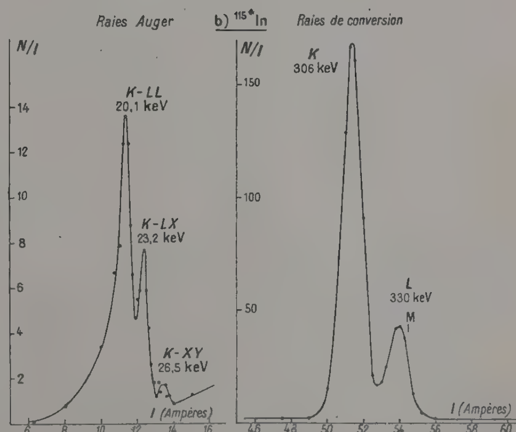


FIG. 3*b*.

FIG. 3. — Raies Auger *K* et raies de conversion de ^{99*}Tc et de ^{115*}In, mesurées au spectromètre β (corrigées de la décroissance des sources).

Auger K et les électrons de conversion de ^{*99}Tc et de ^{*115}In compte tenu de la correction due à la décroissance des sources pendant la durée des mesures. On voit que les 3 groupes $K - LL$, $K - LX$, $K - XY$ de raies Auger K sont bien résolus, ainsi que les raies de conversion K et $L + M$ du γ de 140 keV dans le cas de Tc et du γ de 334 keV dans le cas de In (les électrons de conversion du γ de 142 keV (1 %) de ^{*99}Tc ne se distinguent pas de ceux du γ de 140 keV).

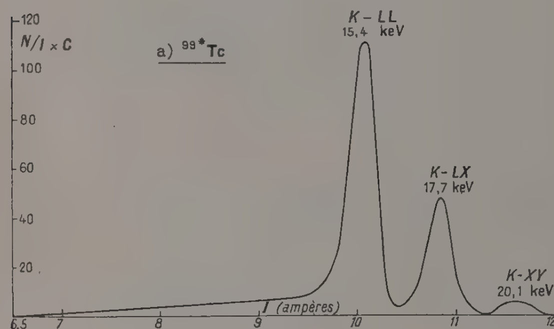


Fig. 4*a*.

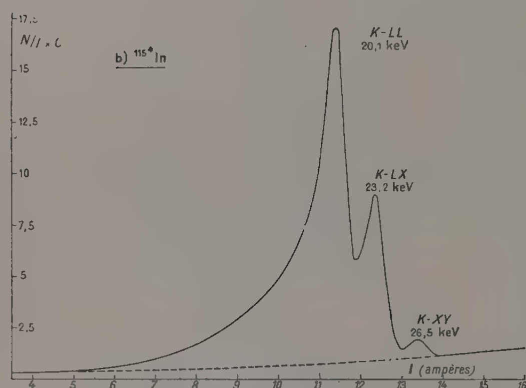


Fig. 4*b*.

Fig. 4. — Raies Auger K de ^{99*}Tc et de ^{115*}In corrigées de l'absorption dans la fenêtre du compteur.

La figure 4 reproduit les groupes Auger K de Tc et de In, après avoir effectué la correction due à l'influence de la fenêtre du compteur.

On constate sur le spectre des électrons Auger une queue vers les énergies basses due en grande partie à l'absorption dans la source. Cette queue, peu importante dans le cas de ^{99}Tc (elle représente ~ 10 % de l'ensemble des Auger), l'est davantage dans le cas de In par suite de l'épaisseur plus grande de la source. La surface de chaque spectre a été mesurée au planimètre. Dans le cas de In on a défalqué le fond continu dû au spectre β^-. Le rapport de l'aire des raies Auger K à l'aire de la raie de conversion K donne pour le rendement Auger :

pour

$$^{99}_{43}\mathrm{Tc} : (R_{AK}) = 0{,}30 \pm 0{,}03$$

et pour

$$^{115}_{49}\mathrm{In} : (R_{AK}) = 0{,}13 \pm 0{,}03.$$

donc pour les rendements de fluorescence :

$$(R_K)_{Z=43} = 0{,}70 \pm 0{,}03$$

et

$$(R_K)_{Z=49} = 0{,}87 \pm 0{,}03.$$

Pour $^{113}_{49}$In, Harrison et al. [9] avaient obtenu $R_K = 0{,}82 \pm 0{,}02$.

Si l'on compare nos valeurs à celles que l'on peut tirer par interpolation des mesures faites par d'autres auteurs sur des éléments voisins, on constate que notre valeur de R_K est pour Tc au-dessous de la moyenne des autres valeurs et pour In au-dessus. Ces deux écarts — en sens inverse — sont supérieurs à nos erreurs expérimentales.

Dans le cas de Tc, les électrons de conversion étudiés suivent l'émission d'un rayonnement γ de 2,0 keV fortement converti. Il ne semble pas que cela puisse avoir un effet notable sur la valeur de R_K : le rayonnement de 2,0 keV ne peut, énergétiquement, être converti que dans la couche M et d'autre part la durée de vie du réarrangement atomique doit être beaucoup plus courte que celle du niveau nucléaire de 140 keV.

Intensités partielles des raies Auger K. — Nos résultats expérimentaux permettent, facilement dans le cas de Tc, un peu moins facilement dans le cas de In (voir *fig.* 4) de décomposer les groupes $K - LL$, $K - LX$ et $K - XY$ de raies Auger. Le tableau suivant donne les intensités relatives que nous avons obtenues ainsi que quelques valeurs théoriques et expérimentales dues à d'autres auteurs pour l'argent et l'indium :

TABLEAU I

Intensités relatives des groupes Auger	Valeurs expérimentales					Valeurs théoriques	
	Nos valeurs		Autres auteurs				
	$_{43}$Tc	$_{49}$In	[7] Ag	[14], [15] Ag	[8] In	[2], [4] Ag	[16] Ag
K-LL	1	1	1	1	1	1	1
K-LX	0,48 ± 0,06	0,42 ± 0,10	0,493	0,73	0,417	0,715	0,312
K-XY	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,054	0,07	0,076	0,102	0,022

On sait que d'après la théorie ces intensités relatives ne devraient pas varier beaucoup avec Z et on peut les comparer avec les résultats obtenus pour des éléments voisins. Nos valeurs sont en accord avec les mesures spectrométriques de [7] et [8] pour Ag et In, mais par contre diffèrent des mesures de [15] et des résultats théoriques de Burhop et Pincherle [2], [4] et de Rubenstein et Snyder [16]. Nous pensons que le calcul théorique de ces intensités n'est pas encore satisfaisant et que l'accumulation de données expérimentales est intéressante pour ce problème.

Raies de conversion K et $L + M$. — Les raies de conversion K et $L + M$ que nous avons observées, entièrement séparées pour $^{*99}_{43}$Tc et aisément décomposables pour $^{*115}_{49}$In, nous ont donné, comme valeurs des rapports $\frac{K}{L+M}$ les résultats suivants :

$\left(\frac{K}{L+M}\right) = 5{,}87 \pm 0{,}12$ pour le γ de 140 keV de $^{*99}_{43}$Tc en accord avec la valeur de $6{,}08 \pm 0{,}50$ donnée par [17] ; ces mesures indiquent que le rayonnement de 140 keV est du type M_1. Et :

$\left(\frac{K}{L+M}\right) = 3{,}75 \pm 0{,}15$ pour le γ de 334 keV de $^{*115}_{49}$In en accord avec les valeurs de 3,85 données par [18] et 3,76 par [19], indiquant que le rayonnement de 334 keV de $^{115}_{49}$In est du type M_4.

V. Discussion générale sur R_K. — Différentes courbes, donnant les valeurs de R_K en fonction de Z, soit théoriques, soit semi empiriques ou empiriques ont été publiées. Il nous a semblé que même les courbes les plus récentes et les plus utilisées étaient discutables : en effet, Broyles et al. [8] ont tracé leur courbe empirique d'après l'ensemble des valeurs expérimentales depuis 1925 sans faire de tri. Burhop [20] pour sa dernière courbe semi-empirique a fait un certain choix et a utilisé un système de pondération qui ne nous ont pas semblé tout à fait justifiés. De plus, depuis la parution de ces courbes plusieurs nouveaux travaux expérimentaux sur R_K ont été publiés dont un certain nombre pour des éléments lourds.

Nous avons donc calculé une nouvelle courbe semi-empirique par la méthode des moindres carrés d'après la forme théorique proposée par Burhop [20]

$$\left(\frac{R_K}{1 - R_K}\right)^{1/4} = A + BZ + CZ^3$$

où A correspond à une correction pour l'effet d'écran et C à l'effet relativiste.

Nous n'avons retenu que les valeurs expérimentales de R_K obtenues depuis 1946 et effectivement publiées. Ce choix comporte sans doute une part d'arbitraire ; plusieurs mesures antérieures à 1946 sont fort probablement excellentes. Mais un choix et une pondération convenable sont difficiles, et, à condition de recouvrir un nombre suffisant de mesures, notre procédé doit être correct. Nous avons écarté les mesures indiquées comme incertaines par leurs auteurs. Sur la figure 5 sont portées les 42 valeurs expérimentales que nous avons utilisées pour le calcul des 3 coefficients de la formule théorique de Burhop. Nous avons donné le même poids à toutes les valeurs retenues, à l'exception de celles de Laskar [21] auxquelles nous avons jugé nécessaire d'attribuer un poids moitié en raison de leur caractère semi-théoirique.

La méthode des moindres carrés nous a donné pour les coefficients

$$A = -0{,}0217.$$
$$B = +0{,}03318.$$
$$C = -1{,}14.10^{-6}.$$

Ces valeurs de A, B et C semblent raisonnables du point de vue théorique [20].

Nous avons pu ainsi calculer une nouvelle courbe semi-empirique donnant R_K en fonction de Z qui est tracée sur la figure 5.

On peut comparer sur le tableau II les valeurs de R_K pour $Z = 20, 30, 40, 50, 60, 80$ tirées de notre courbe avec celles tirées de différentes courbes données antérieurement par d'autres auteurs.

TABLEAU II

Valeurs de R_K tirées de : pour $Z =$	20	30	40	50	60	80
[2] Burhop (1935) et Pincherle (1935). Courbe théorique non relativiste	0,13	0,41	0,685	0,84	0,91	0,97
[3] Massey et Burhop (1935). Courbe théorique relativiste	0,13	0,41	0,68	0,82	0,87	0,93
[22] Tellez-Plasencia (1949). Courbe empirique	0,14	0,43	0,69	0,83	0,88	
[4] Burhop (1952). Courbe semi-empirique	0,125	0,42	0,695	0,85	0,92	0,975
[8] Broyles, Thomas et Haynes (1953). Courbe empirique	0,17	0,475	0,73	0,845	0,89	0,945
[20] Burhop (1954). Courbe semi-empirique	0,141	0,456	0,708	0,840	0,903	0,945
[5] Bergström (1955). Courbe empirique	0,17	0,475	0,695	0,84	0,895	0,955
[23] Gray (1956). Courbe empirique	0,16	0,47	0,715	0,83	0,905	0,96
Nos résultats (1956). Courbe semi-empirique	0,138	0,442	0,698	0,833	0,898	0,946
pour $Z =$	18	36	47			
[16] Rubenstein et Snyder (1955). Calcul non relativiste	0,13	0,67	0,85			

Malgré des valeurs relativement différentes pour les constantes A, B et C, notre courbe est assez proche de celle de Burhop (1954) [20].

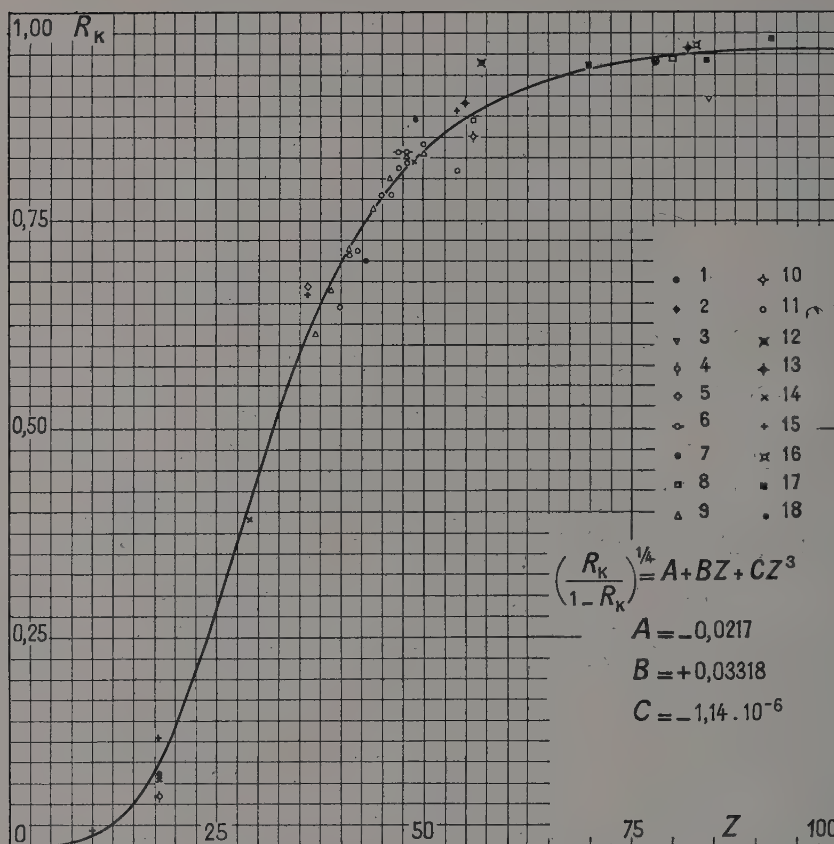


Fig. 5. — Rendement de fluorescence de la couche *K*.

1. (Spectromètre β). Steffen, Huber et Humbel, *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 167.
2. (Spectromètre β). Bergström et Thulin, *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 538.
3. (Émulsions photographiques). Germain (L. S.), *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 937.
4. (Compteur proportionnel). Insch, *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 857.
5. (Compteur proportionnel). West et Rothwell, *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 873.
6. (Spectromètre β et coïncidences). Huber, Humbel, Schneider et de Shalit, *Helv. Phys. Acta*, 1952, **25**, 3 ; 1951, **24**, 627.
7. (Compteur proportionnel). Bertolini, Bisi et Zappa, *Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 1424.
8. (Spectromètre β). Broyles, Thomas et Haynes, *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 715.
9. Laskar, *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 2149 (valeurs semi-empiriques tirées des mesures de largeurs de raies X de Gokhale, *Ann. Physique*, 1952, **7**, 852).
10. (Spectromètre β). Azuma (T.), *J. Phys. Soc.* Japan 1954, **9**, 443.
11. Roos (C. E.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 401 (mesures directes sur un faisceau de rayons X avec un compteur à scintillations).
12. (Spectromètre β). Pruett (C. H.) et Wilkinson (R. G.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1340.
13. (Spectromètre β). Wapstra (A. H.), *Arkiv Fysik*, 1954, **7**, 279.
14. (Compteur proportionnel). Harrison, Crawford et Hopkins, *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 841.
15. (Compteur proportionnel). Heintze (J.), *Z. Physik*, 1955, **143**, 153.
16. (Spectromètre β). Mladjenovic (M.) et Slatis (H.), *Arkiv Fysik*, 1955, **9**, 41.
17. (Spectromètre β). Gray (P.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1306.
18. (Spectromètre β). Laberrigue-Frolow (J.) et Radvanyi (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 901.

Il est intéressant de constater que près des deux tiers des valeurs expérimentales sur lesquelles nous nous sommes basés n'avaient pas pu être incorporées par Burhop [20] dans ses calculs, car elles ont été publiées ultérieurement.

La courbe que nous obtenons présente un maximum pour $Z = 98{,}5$; R_K atteindrait ainsi une valeur maximum de 0,956.

***

On peut enfin examiner les modifications apportées par ces nouvelles valeurs du rendement de fluorescence K dans les déterminations [1], [24] du rapport d'embranchement capture L/capture $K = \frac{\lambda L}{\lambda K}$: les expériences faites sur ^{79}Kr et ^{71}Ge avaient donné respectivement avec des valeurs de R_K de 0,57 et 0,45, des rapports $\lambda L/\lambda K$ de $0{,}26 \pm 0{,}03$ et de $0{,}30 \pm 0{,}02$, alors que la théorie ne donne que 0,10 dans les deux cas. Les nouvelles valeurs sont pour ^{79}Kr : $R_K = 0{,}586$, ce qui conduit à $\lambda L/\lambda K = 0{,}22 \pm 0{,}03$ et pour ^{71}Ge : $R_K = 0{,}473$, ce qui conduit à $\lambda L/\lambda K = 0{,}25 \pm 0{,}02$. Il subsiste cependant un écart appréciable entre expériences et théorie.

Il nous semble, en conclusion, que la précision obtenue pour les valeurs de R_K n'est pas encore tout à fait suffisante devant les nécessités de certaines expériences de physique nucléaire. Mais nous pensons que cette précision peut être obtenue avec les appareils et les méthodes expérimentales dont on dispose actuellement dans les laboratoires.

Nous sommes heureux de remercier M. le Professeur Frédéric Joliot pour l'intérêt qu'il a pris à notre travail. Nous exprimons nos remerciements à M. Chemla qui a bien voulu procéder pour nous à l'extraction de ^{35}S sans entraîneur, et à M. David-Boyer qui nous a aidé pour la bonne marche du spectromètre β. Nous avons pu effectuer ce travail en tant que Chercheurs du Centre National de la Recherche Scientifique et grâce à une subvention accordée à notre laboratoire par le Commissariat à l'Énergie Atomique.

Manuscrit reçu le 31 mai 1956.

Note sur épreuves. — Les résultats tout récents de Patronis Jr., Braden et Wyly (*Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, II, **1**, p. 258) et ceux de Roos (qui nous ont été aimablement communiqués par l'auteur avant leur publication dans *Phys. Rev.*) sont en très bon accord avec notre courbe.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Voir par exemple la discussion dans : Radvanyi (P.), *Thèse*, 1954 ; *Ann. Physique*, 1955, XII, **10**, 584.

[2] Burhop (E. H. S.), *Proc. Roy. Soc.*, 1935, A **147**, 272 et Pincherle, *Nuovo Cimento*, 1935, **12**, 81.

[3] Massey et Burhop, *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A **153**, 661.

[4] Burhop (E. H. S.), The Auger effect, Cambridge University Press, 1952, p. 44-51.

[5] Bergström (I.), *dans* Beta and Gamma ray spectroscopy, Kai Siegbahn, North-Holland Publ. Co, 1955, p. 624.

[6] Steffen, Huber et Humbel, *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 167.

[7] Huber, Humbel, Schneider et de Shalit, *Helv. Phys. Acta*, 1952, **25**, 3.

[8] Broyles, Thomas et Haynes, *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 715.

[9] Harrison, Crawford et Hopkins, *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 841.

[10] Hollander (J. M.), Perlman (I.) et Seaborg, *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 469.

[11] Moljk (A.) et Curran (S. C.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 395.

[12] Chemla (M.) et Süe (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1502.

[13] Saxon (D.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 639.

[14] Laberrigue-Frolow (J.) et Radvanyi (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 901.

[15] Johnson et Foster, *Canad. J. Phys.*, 1953, **31**, 469.

[16] Rubenstein et Snyder, *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1653 et résultats communiqués aimablement avant publication.

[17] Medicus, Maeder et Schneider, *Helv. Phys. Acta*, 1951, **24**, 72.

[18] Varma et Mandeville, *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 977.

[19] Graves, Langer et Moffat, *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 344.

[20] Burhop, *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 625.

[21] Laskar, *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 2149.

[22] Tellez-Plasencia, *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 14.

[23] Gray (P. R.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1306.

[24] Langevin (M.), *Thèse*, 1955 ; *Ann. Physique*, 1956, XIII, **1**, 57.

CARACTÉRISATION DE SPECTRES AU MOYEN DE FONCTIONS INDICATRICES

Par Florence AESCHLIMANN.

Sommaire. — La notion de fonction indicatrice d'un spectre introduite par J. L. Destouches est utilisée pour caractériser les spectres usuels, notamment ceux qui se rattachent aux fonctions sinus et Γ. La relation entre fonctions indicatrices de spectres de grandeurs fonctions l'une de l'autre est précisée et utilisée. Un exemple de spectre rattaché à la fonction de Bessel $J_{1/3}$ est traité en mécanique ondulatoire et en théorie de la double solution. Enfin la notion de fonction indicatrice est étendue au cas de systèmes radioactifs à niveaux quasi-stationnaires.

1. **Fonction indicatrice d'un spectre.** — Soit $\mathcal{A}_{A,Q}$ le spectre d'une grandeur A, J. L. Destouches [1] a appelé *fonction indicatrice* du spectre toute fonction $S(\zeta)$ remplissant les deux conditions suivantes :

1° $S(\zeta)$ est une fonction uniforme

$$2^\circ \quad S(\zeta) \begin{cases} = 0 \text{ pour } \zeta \in \mathcal{A}_{A,Q} \\ \neq 0 \text{ pour } \zeta \in \mathcal{K} - \mathcal{A}_{A,Q}. \end{cases}$$

où $\mathcal{K}$ désigne le corps des nombres complexes. Quand dans l'ensemble de ces fonctions $S(\zeta)$, on fait choix d'une certaine fonction $S_0(\zeta)$, cette fonction est appelée *fonction indicatrice typique* du spectre. On fait un tel choix quand parmi les fonctions $S(\zeta)$ se trouve une fonction usuelle $S_0(\zeta)$. Une telle fonction permet de caractériser un spectre d'une manière simple, et les fonctions indicatrices fournissent une classification des spectres.

2. **Extension à une grandeur de rang quelconque.** — Au lieu d'une grandeur de rang 1 (c'est-à-dire telle qu'un résultat de mesure s'exprime par un seul nombre a), on peut considérer une grandeur A de rang quelconque n (un résultat de mesure de cette grandeur A s'exprimera par un ensemble de n nombres, coordonnées du point représentatif de la valeur de A dans l'espace des observations (R_A)). Cette fois un résultat a de mesure de A est un n-uple ordonné formé par n nombres constituant les coordonnées de a dans (R_A). Si le spectre de A est discontinu, on peut fixer une ordination aux points a de (R_A). On peut aussi considérer chaque coordonnée de a comme la valeur d'une grandeur de rang 1 ; soit A_i la grandeur correspondant à la $i^{\text{ème}}$ coordonnée de a, alors si le spectre de A est discontinu, celui de A_i l'est aussi et pour A_i on est ramené au cas des grandeurs de rang 1. Pour A, on définira une fonction indicatrice comme une fonction de point, après ordination des points du spectre. En particulier dans le cas d'une grandeur de rang au moins égal à 2 qui se décompose en deux grandeurs, le spectre de A est le produit direct des deux spectres ; dans ce cas on considérera les fonctions indicatrices des spectres des grandeurs composantes.

3. **Cas d'une grandeur fonction d'une autre grandeur.** — Considérons deux grandeurs quantifiées A et B et supposons B fonction de A, soit

$$B = f(A)$$

et supposons le spectre de A discontinu. Alors à toute valeur propre a_i du spectre de A correspond la valeur propre b_i du spectre de B avec

$$b_i = f(a_i).$$

Soit alors $S_B(\zeta)$ une fonction indicatrice du spectre de A ; alors

$$\xi_i = f(\zeta_i)$$

est un zéro de la fonction indicatrice S_B de B si ζ_i est le $i^{\text{ème}}$ zéro de S_A. Dans le cas d'un spectre sans point d'accumulation pour A et dans le cas où $|f(a)|$ est croissante pour $|a|$ suffisamment grand on a

$$S_A(\zeta) = \zeta^\alpha \prod_{i=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\zeta}{a_i}\right)^k . e^{g_i(\zeta)}$$

et par suite

$$S_B(\zeta) = g_0(\zeta)^\alpha \prod_{i=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\zeta}{f(a_i)}\right)^{k_i} . e^{h_i(\zeta)}$$

si tous les $f(a_i)$ sont non nuls. Pour les $f(a_i)$ nuls, le facteur sera supprimé dans le produit et remplacé par ξ^{k_i}

Enfin

$$g_0(\xi) \begin{cases} = \xi^\alpha & \text{si } f(0) = 0 \\ = \left(1 - \dfrac{\xi}{f(0)}\right)^\alpha & \text{si } f(0) \neq 0. \end{cases}$$

On agirait d'une façon semblable dans le cas de spectres ayant des points d'accumulation.

On voit alors que $S_B(f(\zeta))$ est une fonction qui s'annule pour chaque zéro du spectre de A et aussi en général pour des valeurs étrangères si

$$f(\zeta) = \xi_i]$$

admet plusieurs racines $\zeta_{i,1}, \zeta_{i,2}, \ldots, \zeta_{i,n}$, valeurs de ζ satisfaisant à l'équation précédente, d'où des facteurs $\left(1 - \frac{\zeta}{\zeta_{i,j}}\right)$ qui seront les valeurs spectrales de A. Donc

$$B = f(A) \longrightarrow S_B(f(\zeta)) = S_A(\zeta)\, T_{AB}(\zeta)$$

Si f est une fonction algébrique, alors B sera dite *grandeur fonction algébrique* de A.

Exemple : Soit $B = A^2$, alors $+a_i$ et $-a_i$ donnent la même valeur $b_i = a_i^2$. Si S_A comprend les facteurs $\left(1 - \frac{\zeta}{a_i}\right)\left(1 + \frac{\zeta}{a_i}\right).e^{g_i^+(\zeta) + g_i^-(\zeta)}$ alors S_B contient le facteur

$$\left(1 - \frac{\xi}{a_i^2}\right).e^{g_i(\xi)}.$$

On voit, si $+a_i \in \mathfrak{A}_A$ et $-a_i \in \mathfrak{A}_A$, que l'on passe de S_A à S_B par la formule

$$S_B(\zeta^2) = S_A(\zeta)\, S_A(-\zeta)\, e^{h(\zeta)}$$

Soit $G(\zeta)$ une certaine fonction entière. Nous dirons qu'un spectre d'une grandeur A est *rattaché à la fonction entière* G si l'on peut trouver une fonction algébrique f telle que les valeurs spectrales de A puissent s'écrire sous la forme :

$$\mathfrak{a}_i = f(\zeta_i)$$

où les ζ_i sont les zéros de G. La fonction S_A sera *exprimable* à partir de G si l'on a

$$S_A(\xi) = G(\zeta_1(\xi))\, G(\zeta_2(\xi)) \ldots G(\zeta_k(\xi))$$

Par exemple le spectre de A sera dit rattaché à la fonction sinus si l'on a

$$S_A(\zeta) = \sin f(\zeta).$$

La *multiplicité d'une valeur spectrale de B par rapport à A* sera ainsi définie : 1° Si une valeur b provient d'une seule valeur a, la multiplicité de b sera la même que celle de a.

2° Si la valeur b provient de n valeurs a_i distinctes, la multiplicité de la valeur b sera la somme des multiplicités de chaque valeur a_i.

3° Si la valeur b provient d'une infinité de valeurs a_i distinctes, la multiplicité de la valeur b sera infinie.

Soit alors une grandeur B ; *la multiplicité de la valeur spectrale b par rapport à l'ensemble des grandeurs* sera la borne supérieure de la multiplicité de la valeur b par rapport à chacune des grandeurs physiques dont B est fonction.

4. Spectres rattachés à la fonction Γ. — Les exemples les plus simples de spectres sont exprimables par la fonction Γ ou la fonction sinus. La formule de Weierstrass [2] (où C est la constante d'Euler)

$$\frac{1}{\Gamma(\zeta)} = \zeta\, e^{C\zeta} \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{\zeta}{n}\right).e^{-\frac{\zeta}{n}}$$

montre que $\frac{1}{\Gamma(\zeta)}$ sera la fonction indicatrice typique d'un spectre ayant pour valeurs spectrales 0 et tous les entiers négatifs : $-1, -2, .$

Changeons ζ en $-\zeta$ dans la formule de Weierstrass. Nous obtenons

$$\frac{1}{\Gamma(-\zeta)} = -\zeta.e^{-C\zeta} \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\zeta}{n}\right).e^{\frac{\zeta}{n}}$$

donc

$$S_{N_+}(\zeta) = \frac{1}{\Gamma(-\zeta)}$$

sera fonction indicatrice typique d'un spectre ayant pour valeurs spectrales 0 et tous les entiers positifs : 1, 2,... Nous désignerons par N_+ une grandeur ayant un tel spectre.

D'après la propriété de réunion des spectres [1] nous voyons que

$$S_2(\zeta) = \frac{1}{\Gamma(\zeta).\Gamma(-\zeta)}$$

sera fonction indicatrice typique d'un spectre ayant pour valeurs spectrales non dégénérées tous les entiers positifs et négatifs, et 0 comme valeur spectrale dégénérée d'ordre 2, car de la formule de Weierstrass il résulte que l'on a

$$S_2(\zeta) = -\zeta^2 \prod_{n=-\infty}^{n=+\infty}{}' \left(1 + \frac{\zeta}{n}\right).e^{-\frac{\zeta}{n}}$$
$$= -\zeta^2 \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\zeta}{n}\right)\left(1 + \frac{\zeta}{n}\right) = -\zeta^2 \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\zeta^2}{n^2}\right)$$

Π' signifiant que l'on fait le produit pour toutes les valeurs de n sauf zéro.

Mais la formule des compléments

$$\Gamma(z).\Gamma(1 - z) = \frac{\Pi}{\sin \pi z}$$

et la formule

$$\Gamma(z + 1) = z.\Gamma(z)$$

qui devient si l'on change z en $-z$

$$-z.\Gamma(-z) = \Gamma(1 - z)$$

nous donnent :

$$S_2(\zeta) = \frac{1}{\Gamma(\zeta)\,\Gamma(-\zeta)} = \frac{-\zeta}{\Gamma(\zeta).\Gamma(1 - \zeta)} = -\frac{\zeta}{\pi}.\sin \pi\zeta.$$

Nous aurons alors comme fonction indicatrice typique d'un spectre ayant comme valeurs spectrales tous les entiers positifs et négatifs et zéro, valeurs spectrales non dégénérées :

$$S_N(\zeta) = -\frac{1}{\zeta} S_2(\zeta) = \frac{-1}{\zeta\,\Gamma(\zeta).\Gamma(-\zeta)}$$
$$= \frac{1}{\pi} \sin \pi\zeta = \zeta . \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\zeta^2}{n^2}\right).$$

Nous désignerons par N une grandeur ayant un tel spectre.

Si l'on a $B = f(A)$, f étant une fraction rationnelle, alors une fonction indicatrice du spectre de B sera

$$S_B(\xi) = S_A(\zeta_1(\xi)) . S_A(\zeta_2(\xi)) \dots S_A(\zeta_k(\xi)).$$

Donc si A admet pour spectre les entiers positifs, on aura pour B :

$$S_B(\xi) = \frac{1}{\Gamma(-\zeta_1(\xi)) \dots \Gamma(-\zeta_2(\xi)) \dots \Gamma(-\zeta_k(\xi))}.$$

Si B admet pour spectre les entiers positifs ou négatifs, on aura pour A :

$$S_A(\zeta) = \frac{1}{\pi^k} \sin(\pi(\zeta_1(\xi)) \sin(\pi\zeta_2(\xi)) \dots \sin(\pi\zeta_k(\xi)).$$

les valeurs spectrales de A étant données par ξ_n tels que $\xi_n = f(n)$.

5. **Exemples de spectres.** — Considérons les spectres les plus simples de l'ancienne théorie des quanta et de la mécanique ondulatoire :

a) Oscillateur de Plank en ancienne théorie des quanta :

$$E_n = n h \nu, \quad n \geqslant 0.$$

Ce spectre se rattache à la fonction Γ ; on aura comme fonction indicatrice typique :

$$S_E(\zeta) = \frac{1}{\Gamma\left(-\frac{\zeta}{h\nu}\right)} = -\frac{\zeta}{h\nu} . e^{-\frac{C\zeta}{h\nu}} \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\zeta}{n . h\nu}\right) . e^{-\frac{\zeta}{nh\nu}}.$$

b) Rotateur plan :

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 I} = K n^2 \text{ avec } K = \frac{h^2}{8\pi^2 I}.$$

On aura

$$S_E(\zeta) = \zeta . \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\zeta}{Kn^2}\right).$$

fonction indicatrice typique sera

$$S_E(\zeta) = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\zeta}{K}} \sin\left(\pi\sqrt{\frac{\zeta}{K}}\right).$$

Ce spectre est donc rattaché à la fonction sinus.

c) Rotateur sphérique :

$$E_n = \frac{h^2}{8\pi^2 I} n(n+1) = Kn(n+1).$$

Considérons la grandeur N_+ ayant comme spectre les entiers positifs et zéro. On aura :

$$E = K(N_+^2 + N_+)$$

d'où

$$N_+ = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{E}{K}}.$$

Alors d'après ce qui a été établi plus haut, comme $\frac{1}{\Gamma(-\zeta)}$ est la fonction indicatrice du spectre de la grandeur N_+, nous avons comme fonction indicatrice typique du spectre de l'énergie :

$$S_E(\xi) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{\xi}{K}}\right) \Gamma\left(\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{\xi}{K}}\right)}$$

et finalement

$$S_E(\xi) = \operatorname{Cos} \pi \sqrt{\frac{\xi}{K} + \frac{1}{4}}.$$

Donc ce spectre se rattache à la fonction Γ.

d) Oscillateur harmonique :

$$E_n = K_0\left(n + \frac{1}{2}\right) \text{ et } K_0 = h\nu, \ n \geqslant 0.$$

Alors ici

$$E = K\left(N_+ + \frac{1}{2}\right); \text{ d'où } N_+ = \frac{E}{K} - \frac{1}{2}$$

d'où la fonction indicatrice typique

$$S(\zeta) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{\zeta}{K}\right)}.$$

e) Atome d'hydrogène : Cette fois nous avons un spectre ayant un point d'accumulation ; la fonction indicatrice n'est pas une fonction entière de ζ mais s'exprimera encore par l'intermédiaire d'une fonction entière [1]. On a :

$$E_n = -\frac{K}{n^2} \quad \text{et} \quad K = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}.$$

Ici aussi on peut considérer la grandeur N_+ et nous avons $E = -K N_+^{-2}$ d'où

$$N_+ = \pm\sqrt{-\frac{K}{E}}$$

et d'après ce qui précède, nous avons comme fonction indicatrice du spectre

$$S_E(\zeta) = -\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{-K}{\xi}} . \sin\left(\sqrt{-\frac{K}{\xi}}\right).$$

fonction analytique uniforme qui a $\xi = 0$ comme point singulier essentiel et point d'accumulation des zéros qui sont tous négatifs. ($\xi = 0$ est l'origine du spectre continu qui comprend tous les nombres réels positifs).

On voit que tous les spectres d'énergie que nous venons de considérer sont exprimables soit par la

fonction sinus, soit par la fonction Γ. Pour avoir des exemples rattachés à une autre fonction entière, il faut considérer des cas moins connus.

6. **Exemple de spectre rattaché à la fonction $J_{1/3}$.** — Traitons en mécanique ondulatoire usuelle le cas d'un corpuscule soumis à une force constante et rebondissant sur un plan orthogonal à cette force. Soit OZ l'axe suivant la normale au plan, O étant dans le plan, le potentiel est $V = + Fz$; on peut séparer les variables et l'on a comme équation de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2} + Fz\right)\psi_E = E\,\psi_E.$$

Posons pour simplifier l'écriture

$$B = -\frac{2mF}{\hbar^2}, \qquad C = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

il vient

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + (Bz + C)\,\psi = 0.$$

Effectuons le changement de variable et de fonction :

$$\psi = (Bz + C)^{1/2}.\,\varphi, \quad Bz + C = \left(\frac{3}{2}Bx\right)^{2/3}$$

on obtient ainsi comme équation

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d\varphi}{dx} + \left(1 - \frac{1}{9x^2}\right)\varphi = 0$$

et l'on reconnaît une équation de Bessel d'ordre 1/3. La solution générale est

$$\varphi(x) = \alpha J_{1/3}(x) + \beta J_{-1/3}(x)$$

les conditions aux limites sont que pour $z \to \infty$, on ait $\psi(z) \approx \sqrt{Bz}.\ \varphi \to 0$ et que pour $x = 0$, on ait $\psi(0) = 0$, d'où pour $x_0 = \dfrac{2C^{3/2}}{3B}$, on doit avoir $\varphi(x_0) = 0$. En outre la fonction $\psi(x)$ doit être finie dans l'intervalle $(0, +\infty)$ parcouru par z, donc $\varphi(x)$ doit être finie dans l'intervalle correspondant.

La fonction $J_{1/3}$ est régulière, par contre $J_{-1/3}$ a une singularité pour $x = 0$, donc pour $z_0 = -\dfrac{C}{B} = \dfrac{E}{F}$; or pour cette valeur $\psi(x)$ doit être finie d'où $\beta = 0$ et on aura finalement pour $0 \leqslant z \leqslant z_0$

$$\varphi(x) = J_{1/3}(x) \text{ et } \varphi(x) = 0 \text{ pour } x = \frac{2C^{3/2}}{3B}.$$

Cela implique que $\dfrac{2C^{3/2}}{3B}$ est égal à un zéro de $J_{1/3}$; cette fois nous connaissons immédiatement la fonction indicatrice d'une grandeur A, fonction biunivoque de l'énergie, c'est :

$$S_A(\zeta) = \zeta^{2/3} J_{1/3}(\zeta) = \zeta^{2/3}\frac{\left(\frac{1}{2}\zeta\right)^{1/3}}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)}\prod_{i=1}^{\infty}\left\{1 - \frac{\zeta^2}{j_n^2}\right\}$$

où j_n désigne le n^e zéro de $J_{1/3}$.

Le spectre de l'énergie s'en déduit ; en effet si a_i est le i^{eme} zéro de $J_{1/3}$ nous avons $\dfrac{2C^{3/2}}{3B} = a_i$ d'où en remplaçant C par sa définition :

$$E_n = A\,a_n^{2/3} \quad \text{où} \quad A = \frac{1}{2}\sqrt[3]{9\frac{\hbar^2 F^2}{m}}$$

et

$$a_n = \left(\frac{E_n}{A}\right)^{2/3}$$

d'où nous tirons l'expression de la fonction indicatrice du spectre de l'énergie :

$$S_E(\xi) = \xi.\prod_{i=1}^{\infty}\left(1 - \frac{\xi}{Aa_n^{2/3}}\right)e^{\varpi(\xi)}$$

Cette fois le spectre de l'énergie est rattaché à la fonction $J_{1/3}$. Mais la fonction S_E ne peut s'exprimer au moyen de $J_{1/3}$.

Le même exemple peut être traité en ancienne théorie des quanta avec la condition de quantification de Sommerfeld $\oint p\,dq = nh$. On trouve par un calcul élémentaire que

$$E_n = A(\pi.n)^{2/3}$$

qui fournit des valeurs spectrales assez rapprochées de celles de la mécanique ondulatoire. Ces valeurs spectrales étant fonctions algébriques de n, ce spectre de l'ancienne théorie des quanta se rattache à la fonction Γ. En passant d'une théorie à l'autre, on change donc de type de spectre puisqu'on change la fonction entière à laquelle le spectre est rattaché.

7. **Même exemple en théorie de la double solution.** — Traitons le même exemple en théorie de la double solution de M. Louis de Broglie. Les conditions de quantification sont imposées à l'onde physique u qui doit être uniforme et nulle aux limites du domaine, puis on se borne à considérer son approximation linéaire

$$u \approx u_0 + v$$

où u_0 est une fonction singulière de l'équation linéaire qui tombe à zéro rapidement quand on s'écarte de la singularité tandis que v est une solution régulière qui seule compte au voisinage de la frontière du domaine. Alors la condition de quantification appliquée à v ne diffère qu'extrêmement peu de la condition appliquée aux ondes ψ de la mécanique ondulatoire usuelle car v étant une solution régulière de l'équation d'ondes est propor-

tionnelle à ψ, on a $\psi = Cv$. Alors les spectres sont pratiquement identiques dans les deux théories ; seule l'interprétation change : ici la quantification s'exprime par des conditions imposées à des éléments physiques objectifs (fonctions u) contrairement au cas de la mécanique ondulatoire usuelle.

Dans notre exemple, le corpuscule est décrit à l'approximation linéaire par

$$u(z) \approx u_0(z) + v(z) = \beta J_{-1/3}(x) + \alpha J_{1/3}(x)$$

où les constantes α et β sont fixées par l'équation non linéaire. La fonction $J_{-1/3}(x)$ présente une singularité pour $x = 0$ qui correspond à la cote $z_0 = -\frac{C}{B} = \frac{E}{F}$ où le corpuscule se tient immobile dans tout mouvement quantifié. Cette cote dépend de la valeur E_i de l'énergie. On a ainsi :

$$z_{0,i} = \frac{E_i}{F}.$$

Si petit mais fini que soit β par rapport à α, $u_0 + v$ présente toujours une singularité en $z_{0,i}$; par contre aux limites du domaine, c'est-à-dire pour $z \to \infty$ et pour $z = 0$, la fonction $u_0 + v$ différera très peu de v si l'on à $\beta \ll \alpha$. Donc le spectre d'énergie, sans être rigoureusement égal à celui donné par la mécanique ondulatoire, en différera extrêmement peu car $u_0 = \beta J_{-1/3}$ n'est pas nul pour $z = 0$ mais très faible, il y aura une très légère perturbation des niveaux qui dépend de $\frac{\beta}{\alpha}$ et qu'on ne peut évaluer pour le moment car $\frac{\beta}{\alpha}$ dépend des termes non linéaires non encore connus. En effet en mécanique ondulatoire usuelle la condition de quantification est que pour $z = 0$ on a $\psi(z) = CJ_{1/3}(x_0)$ tandis qu'ici la condition de quantification est pour

$$z = 0, \quad u_0 + v = \beta J_{-1/3}(x_0) + \alpha J_{1/3}(x_0) = 0$$

qui diffère d'autant moins de la précédente que $\frac{\beta}{\alpha}$ est plus petit.

Dans le changement de théorie (passage de la mécanique ondulatoire à la théorie de la double solution) le spectre de l'énergie a encore changé de type, comme dans le passage de l'ancienne théorie des quanta à la mécanique ondulatoire : dans le problème considéré ici, en ancienne théorie des quanta le spectre est rattaché à la fonction Γ ; en mécanique ondulatoire, il est rattaché à la fonction $J_{1/3}$: en théorie de la double solution, il est rattaché à une fonction entière $G(\zeta)$ dont les zéros sont peu écartés de $J_{1/3}(\zeta)$, mais cette fonction n'est pas la fonction $J_{1/3}$. On a :

$$\text{zéros de } [G(\zeta)] = \text{zéros de } [\alpha J_{1/3}(\zeta) + \beta J_{-1/3}(\zeta)].$$

Si au lieu de traiter le problème à l'approximation linéaire comme on l'a fait jusqu'ici, on le traitait rigoureusement avec une équation non linéaire, α et β ne seraient pas des constantes mais des fonctions lentement variables et le spectre de l'énergie changerait de type, sa fonction indicatrice n'aurait plus aucun lien avec une fonction de Bessel.

8. Fonction indicatrice du spectre d'un système radioactif. — Quand, en mécanique ondulatoire, on traite le cas d'un corpuscule contenu dans une cuvette de potentiel, le corpuscule a une certaine probabilité d'évasion. Si cette probabilité est assez faible, le système peut être considéré comme ayant des états quasi stationnaires avec une constante d'amortissement : on a ainsi une fonction d'onde de la forme [3] :

$$\psi_I(M, t) = a_I(M) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}Et - \frac{\lambda}{2}t}. \qquad (1)$$

On a en somme une fonction d'onde monochromatique à valeur propre complexe, car on peut poser

$$\psi_I(M, t) = a_I(M) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}t}$$

avec

$$\mathcal{E} = E + \frac{i\hbar}{2}\lambda.$$

La partie réelle de la valeur propre $\mathcal{E}$ donne l'énergie, et la constante d'amortissement est proportionnelle à la partie imaginaire :

$$E = \mathcal{R}\mathcal{E} ; \quad \lambda = \frac{2}{\hbar}\mathcal{I}\mathcal{E}$$

λ doit être petit pour que la méhode soit applicable.

Le nombre $n(t)$ de corpuscules dans la cuvette est donné par

$$n(t) = n_0 \int_C |\psi_I(M)|^2 \, d\tau_M$$

$d\tau_M$ désignant un élément de volume autour du point M, l'intégrale étant étendue à la cuvette C. D'après (1) on voit que

$$n(t) = n_0 \cdot e^{-\lambda t} \int_C |a_I(M)|^2 \, d\tau_M.$$

On peut normer la fonction a_I qui est définie à un facteur constant près ; alors l'intégrale est égale à l'unité et n_0 est le nombre de corpuscules dans la cuvette à l'instant initial $t = 0$ d'où $n(t) = n_0 \, e^{-\lambda t}$. λ est bien la constante d'amortissement ou encore constante d'évasion. Cette constante est l'inverse de la durée moyenne $\bar{D}$ d'emprisonnement du corpuscule :

$$\bar{D} = \frac{\int_0^{+\infty} t \, e^{-\lambda t} \, dt}{\int_0^{+\infty} e^{-\lambda t} \, dt} = \frac{1}{\lambda}$$

$\bar{D}$ est encore la vie moyenne du corpuscule dans la cuvette.

Cette méthode des valeurs propres complexes est utilisée notamment dans la théorie de la radioactivité α [4]. λ apparaît alors comme la constante de désintégration.

On peut étendre sans difficulté la notion de fonction indicatrice de spectre pour le cas de valeurs complexes. Soit un système admettant un spectre de niveaux quasi stationnaires E_j avec une vie moyenne τ_j, d'où une constante d'évasion $\lambda_j = \frac{1}{\tau_j}$. Les niveaux complexes seront par définition

$$\mathcal{E}_j = E_j + \frac{i\hbar}{2}\lambda_j$$

d'où

$$E_j = \mathcal{R}\mathcal{E}_j \quad \text{et} \quad \lambda_j = \frac{2}{\hbar}\mathcal{J}\mathcal{E}_j$$

que ces niveaux et les vies moyennes soient connus par l'expérience ou par une théorie de quantification.

Dans le cas d'un spectre sans point d'accumulation, une fonction indicatrice du spectre sera définie par

$$S(\zeta) = \prod_j \left(1 - \frac{\zeta}{\mathcal{E}_j}\right)^{k_j} . e^{g_j(\zeta)}$$

où k_j désigne l'ordre de dégénérescence du niveau $\mathcal{E}_j$, et où $g(\zeta)$ est un polynôme de degré $\nu(j)$ fixé par la méthode de Weierstrass [5]. $S(\zeta)$ est une fonction entière à zéros complexes.

Dans le cas d'un spectre admettant un point d'accumulation $\mathcal{E}_\omega$ on aura, d'après la méthode d'Émile Picard [6] :

$$S(\zeta) = \prod_j \left(1 - \frac{\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_\omega}{\zeta - \mathcal{E}_\omega}\right) . e^{h_j(\zeta)}.$$

La fonction $S(\zeta)$ qu'on obtient ainsi est une fonction entière de $\frac{1}{\zeta - E_\omega}$, soit

$$S(\zeta) = G\left(\frac{1}{\zeta - \mathcal{E}_\omega}\right).$$

Si le spectre comprend plusieurs points d'accumulation $\mathcal{E}_{1,\omega}, \mathcal{E}_{2,\omega}, \ldots$ On décomposera les niveaux $\mathcal{E}_j$ en séries spectrales $\mathcal{E}_{k,m}$, la suite des $\mathcal{E}_{k,m}$ pour m fixé ayant $\mathcal{E}_{k,\omega}$, comme point d'accumulation. Pour chaque série spectrale on est ramené au cas précédent et on aura

$$S(\zeta) = \prod_{k=1}^{n} G_k\left(\frac{1}{\zeta - \mathcal{E}_{k,\omega}}\right).$$

La théorie des fonctions indicatrices de spectres se développe exactement de la même façon dans le cas de spectres à niveaux complexes que dans le cas de spectres à niveaux réels.

En mécanique ondulatoire usuelle la méthode de niveaux complexes correspondant aux états quasi stationnaires n'est applicable que si la constante d'évasion est très petite. Mais les fonctions indicatrices sont définies quelles que soient les valeurs λ_j, pourvu que les niveaux E_j soient définis. Les fonctions indicatrices de spectres à zéros complexes peuvent donc être utilisées pour tout système susceptible de se dissocier ou de se désintégrer. Elles pourraient notamment être utilisées en physique nucléaire.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Destouches (J. L.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 475.
[2] de Broglie (Louis), a) *La physique quantique restera-t-elle indéterministe ?* (Gauthier-Villars, Paris, 1953). *b*) Cours oral à l'Institut Henri-Poincaré, Paris, 1945-1955.
[3] de Broglie (Louis), *Passage des corpuscules électrisés à travers les barrières de potentiel.* (*Ann. Inst. Henri-Poincaré*), 1933, **3**, 421-446.
[4] Gamow, *Z. Physik*, 1928, **51**, 204.
[5] Weierstrass, *Ann. École Normale Supérieure*, Paris, 1879, 111-150 ; Goursat (E.), *Cours d'analyse mathématique* (Gauthier-Villars, 6e éd., 1942), **2**, 146-152.
[6] Picard (E.), *Traité d'Analyse* (Gauthier-Villars, Paris, 3e éd., 1926), **2**, 143-155.

SUR LA DÉTERMINATION DES FONCTIONS D'ONDES DU CORPUSCULE DE SPIN $\hbar$ EN INTERACTION AVEC UN CHAMP MAGNÉTIQUE OU ÉLECTRIQUE CONSTANT

Par GÉRARD PETIAU,
Institut Henri-Poincaré.

Sommaire. — Résolution des équations d'ondes du corpuscule de spin $\hbar$ (méson vectoriel) dans le cas où ce corpuscule chargé est soumis à l'action d'un champ magnétique constant ou d'un champ électrique constant. Comparaison avec les résultats correspondants de la théorie de l'électron de Dirac.

Dans ce travail je détermine explicitement les fonctions d'ondes représentant un corpuscule de spin $\hbar$ (méson dit de type vectoriel) en interaction avec un champ magnétique ou électrique d'intensité constante.

Les solutions obtenues fournissent deux exemples de solutions complètes des équations d'ondes de la particule de spin $\hbar$ dans le cas d'interaction avec un champ extérieur.

Afin de permettre une comparaison entre les résultats obtenus ici pour le spin $\hbar$ et ceux obtenus antérieurement dans le cas du corpuscule de spin $\hbar/2$ je rappellerai brièvement les calculs et les résultats correspondants dans le cas de l'électron de Dirac.

I. Champ magnétique constant.

1. Électron de Dirac dans le champ magnétique $H = H_z = C^{te}$, $H_x = H_y = 0$.

Ce problème a été discuté par de nombreux auteurs (M. S. Plessett [1], I. D. Huff [2], M. H. Johnson et B. A. Lippman [3]). Je rappellerai brièvement les calculs de Huff.

Avec un choix convenable de la jauge, le potentiel vecteur correspondant au champ $H_x = H_y = 0$ $H_z = H$ peut s'écrire

$$A_x = A_z = 0, \quad A_y = Hx.$$

Les fonctions d'ondes représentant l'électron sont alors solutions de l'équation de Dirac

$$[p_0 + p_x\alpha_1 + (p_y + \varepsilon Hx)\alpha_2 + p_z\alpha_3 + m_0c\,\alpha_4]\psi = 0 \quad (1)$$

$$p_0 = -i\frac{\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} = i\hbar\frac{\partial}{\partial \vec{x}}, \quad \varepsilon = \frac{e}{c}.$$

Nous adoptons pour représentation des matrices α, α_4 la représentation

$$\alpha = \sigma\rho_1, \quad \alpha_4 = \sigma_0\rho_3,$$

$$\sigma_0 \text{ ou } \rho_0 = \begin{vmatrix}1&0\\0&1\end{vmatrix}, \qquad \sigma_1 \text{ ou } \rho_1 = \begin{vmatrix}0&1\\1&0\end{vmatrix},$$

$$\sigma_2 \text{ ou } \rho_2 = \begin{vmatrix}0&i\\-i&\cdot\end{vmatrix}, \qquad \sigma_3 \text{ ou } \rho_3 = \begin{vmatrix}1&0\\0&-1\end{vmatrix},$$

$$\sigma_p\sigma_q = -i\sigma_r, \quad \rho_p\rho_q = -i\rho_r, \quad (p, q, r = 1, 2, 3).$$

On voit immédiatement que p_0, p_y, p_z sont intégrales premières.

Introduisant les constantes W, β, γ telles que

$$p_0\psi = \frac{W}{c}\psi, \quad p_y\psi = \hbar\beta\psi, \quad p_z\psi = \hbar\gamma\psi,$$

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x)e^{\frac{i}{\hbar}(Wt - \hbar\beta y - \gamma z)}$$

l'équation (1) s'écrit

$$\left[\frac{W}{c} + p_x\alpha_1 + (\beta\hbar + \varepsilon Hx)\alpha_2 + \hbar\gamma\alpha_3 + m_0c\alpha_4\right]\psi(x) = 0. \quad (2)$$

Posant $\psi = S\psi'$ et déterminant S par les conditions

$$S^*S = 1, \quad S^*\alpha_1S = \alpha_1, \quad S^*\alpha_2S = \alpha_2,$$
$$S^*(\hbar\gamma\alpha_3 + m_0c\alpha_4)S = \mu\hbar\alpha_4$$

soit $$\mu^2 = \mu_0^2 + \gamma^2, \quad \left(\mu_0 = \frac{m_0c}{\hbar}\right),$$

$$S = \sqrt{\frac{\mu + \mu_0}{2\mu}} + \alpha_3\alpha_4\sqrt{\frac{\mu - \mu_0}{2\mu}},$$

nous sommes ramenés à l'équation

$$\left[\frac{W}{c} + p_x\alpha_1 + (\beta h + \varepsilon Hx)\alpha_2 + \mu\hbar\alpha_4\right]\psi' = 0.$$

On peut donc dans (2) poser $\gamma = 0$ sans perte de généralité.

Si nous décomposons l'équation (2) en deux équations en écrivant

$$\varphi_j^{(1)} \text{ pour } \psi_1, \psi_2; \quad \varphi_j^{(2)} \text{ pour } \psi_3 \text{ et } \psi_4$$

($j = 1, 2$), nous obtenons le système

$$\left[\frac{W}{c} + m_0c\right]\varphi^{(1)} + [p_x\sigma_1 + (\beta\hbar + \varepsilon Hx)\sigma_2]\varphi^{(2)} = 0. \quad (3)$$

$$\left[\frac{W}{c} - m_0c\right]\varphi^{(2)} + [p_x\sigma_1 + (\beta\hbar + \varepsilon Hx)\sigma_2]\varphi^{(1)} = 0.$$

Nous en tirons

$$\varphi^{(1)} = -\frac{1}{\frac{W}{c} + m_0c}[p_x\sigma_1 + (\beta\hbar + \varepsilon Hx)\sigma_2]\varphi^{(2)},$$

$$\left[\frac{W^2}{c^2} - m_0c^2 - [p_x^2 + (\beta\hbar + \varepsilon Hx)^2 + \varepsilon\hbar H\sigma_3]\right]\varphi^{(2)} = 0.$$

Posant

$$\frac{W}{\hbar c} = \varpi, \quad \frac{m_0c}{\hbar} = \mu_0, \quad \frac{\varepsilon H}{\hbar} = k, \quad (4)$$

nous écrivons ces équations

$$\varphi^{(1)}(x) = -\frac{i}{w+\mu_0}[\partial_x\sigma_1 - i(\beta+kx)\sigma_2]\varphi^{(2)}_{(x)},$$
$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - (\beta+kx)^2 + w^2 - \mu_0^2 - k\sigma_3\right]\varphi^2_{(x)} = 0. \quad (5)$$

En effectuant le changement de variables

$$\lambda X = \beta + kx, \quad \frac{\lambda^4}{k^2} = \frac{1}{4}$$

d'où $\lambda = \sqrt{\frac{k}{2}}$ et $X = \sqrt{\frac{2}{k}}[\beta + kx]$, il vient (6)

$$\varphi^{(1)}(X) = -i\frac{\sqrt{2k}}{w+\mu_0}\left[\sigma_1\frac{\partial}{\partial X} - i\sigma_2\frac{X}{2}\right]\varphi^{(2)}(X), \quad (7)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} + \frac{w^2-\mu_0^2}{2k} - \frac{\sigma_3}{2}\right]\varphi^{(2)}(X) = 0. \quad (8)$$

L'équation (8) déterminant $\varphi^{(2)}(X)$ est du type de Weber

$$y'' + \left(\nu + \frac{1}{2} - \frac{X^2}{4}\right)y = 0 \quad (9)$$

dont les solutions sont les fonctions du cylindre parabolique ou fonctions de Weber-Hermite $D_\nu(X)$.

Ces fonctions sont étudiées en détail dans divers ouvrages de mathématiques et notamment dans les traités de F. G. Tricomi [4] et de H. Buchholz [5].

Les fonctions $D_\nu(x)$ satisfont notamment aux relations de récurrence.

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{x}{2}\right)D_\nu(x) = \nu D_{\nu-1}(x),$$
$$\left(\frac{\partial}{\partial x} - \frac{x}{2}\right)D_\nu(x) = -D_{\nu+1}(x). \quad (10)$$

Exprimée au moyen de fonctions hypergéométriques confluentes la fonction $D_\nu(x)$ s'écrit encore

$$D_\nu(x) = \sqrt{\pi}\, 2^{\frac{\nu}{2}} e^{-\frac{x^2}{4}}\left[\frac{1}{\Gamma\left(\frac{1-\nu}{2}\right)}\,{}_1F_1\left(-\frac{\nu}{2}, \frac{1}{2}; \frac{x^2}{2}\right) - \frac{\sqrt{2}}{\Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right)}\, x\,{}_1F_1\left(\frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}; \frac{x^2}{2}\right)\right]. \quad (11)$$

Asymptotiquement, on a

$$D_\nu(x) \approx \frac{2^{\frac{\nu}{2}}}{\sqrt{\pi}}\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right) \times \operatorname{Cos}\left(\sqrt{\nu+\frac{1}{2}}\,x - \frac{\nu\pi}{2}\right)[1 + O(\nu^{-\tau})]. \quad (12)$$

Introduisant les représentations explicites des matrices σ_1, σ_2, σ_3 et les relations de récurrence ci-dessus, on obtient immédiatement les solutions

$$\varphi_1^{(2)} = \psi_3 = C_1 D_{\frac{\omega^2-\mu^2_0}{2k}-1}(X),$$
$$\varphi_2^{(2)} = \psi_4 = C_2 D_{\frac{\omega^2-\mu^2_0}{2k}}(X),$$
$$\varphi_1^{(1)} = \psi_1 = -\frac{i\sqrt{2k}}{\omega+\mu_0}\left[\frac{\partial}{\partial X} + \frac{X}{2}\right]\varphi_2^{(2)} = -\frac{(\omega-\mu_0)}{i\sqrt{2k}} C_2 D_{\frac{\omega^2-\mu^2_0}{2k}-1}(X) \quad (13)$$
$$\varphi_2^{(1)} = \psi_2 = -\frac{i\sqrt{2k}}{\omega+\mu_0}\left[\frac{\partial}{\partial X} - \frac{X}{2}\right]\varphi_1^{(2)} = \frac{i\sqrt{2k}}{\omega+\mu_0} C_1 D_{\frac{\omega^2-\mu^2_0}{2k}}(X).$$

Si $-\frac{\nu}{2}$ ou $\frac{1-\nu}{2}$ sont des entiers négatifs les développements des fonctions hypergéométriques sont limités et l'on a alors soit $\nu = 2n$, soit $\nu = 2n + 1$. La fonction $D_n(x)$ est alors associée au polynome d'Hermite par la relation

$$D_n(x) = (-1)^n e^{\frac{x^2}{4}} \frac{d^n}{dx^n}\left(e^{-\frac{x^2}{2}}\right) = e^{-\frac{x^2}{4}} He_n(x).$$

Cette condition conduit à une quantification de l'énergie W par la relation

$$w^2 - \mu_0 = 2kn,$$
$$\frac{W^2}{c^2} = m_0^2c^2 + 2\varepsilon\hbar Hn. \quad (14)$$

On trouvera dans les mémoires cités [1], [2], [3], une étude détaillée des grandeurs associées aux fonctions d'ondes ci-dessus.

2. Corpuscule de spin $\hbar$ en interaction avec le champ magnétique $H_x = H_y = 0, H_z = H = C^{te}$.

Le corpuscule de spin $\hbar$ peut être représenté selon plusieurs formalismes équivalents.

Dans le premier ou formalisme broglien [6], il est représenté par les 10 fonctions $\Phi_{i_1i_2}$, i_1, $i_2 = 1, 2, 3, 4$, symétriques par rapport aux indices i_1, i_2 ($\Phi_{i_2i_1} = \Phi_{i_1i_2}$), solutions du système des 10 équations aux dérivées partielles construites au moyen de deux systèmes de matrices de Dirac

$$\Big[P_0\frac{1}{2}[(\alpha_0)_{i_1l_1}(\alpha_4)_{i_2l_2} + (\alpha_4)_{i_1l_1}(\alpha_0)_{i_2l_2}] + \left(\vec{P}\frac{1}{2}\left[(\vec{\alpha})_{i_1l_1}(\alpha_4)_{i_2l_2} + (\alpha_4)_{i_1l_1}(\vec{\alpha})_{i_2l_2}\right]\right) + m_0c(\alpha_4)_{i_1l_1}(\alpha_4)_{i_2l_2}\Big]\,\Phi_{l_1l_2} = 0. \quad (15)$$

Ce système ne détermine directement l'évolution que de six des dix fonctions d'ondes.

Si l'on élimine les quatre fonctions non directement évolutives [7], il reste un système de 6 fonctions que nous écrirons

$$\psi_l^{(k)}, \quad k = 1, 2, \quad l = 1, 2, 3,$$

solutions du système

$$\Big\{ P_0(\rho_3)_{km} + \frac{1}{2m_0c} P^2 (1 + \rho_1)_{km} + m_0 c\delta_{km}\Big] \delta_{jl} -$$
$$- \frac{(\rho_1)_{km}}{m_0c} (\vec{P}\vec{S})^2_{jl} + \frac{\varepsilon\hbar}{2m_0c}(1+\rho_1)_{km}(\vec{H}\vec{S})_{jl}\Big\} \psi_l^{(m)} = 0 \quad (16)$$

avec

$$\rho_1 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \qquad \rho_3 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$$

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \qquad S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{vmatrix},$$

$$S_3 = \begin{vmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{vmatrix}$$

Si l'on remplace les 10 fonctions $\Phi_{i_1 i_2}$ par des combinaisons linéaires soient

$$\mathcal{A}_p = (R\alpha_p)_{i_2 i_1}\Phi_{i_1 i_2}, \qquad \mathcal{V} = -(R\alpha_0)_{i_2 i_1}\Phi_{i_1 i_2},$$
$$\mathcal{H}_r = [R\alpha_p\alpha_q\alpha_4]_{i_2 i_1}\Phi_{i_1 i_2}, \qquad \mathcal{E}_p = -[R\alpha_p\alpha_4]_{i_2 i_1}\Phi_{i_1 i_2}, \qquad (17)$$

R désignant une matrice telle que

$$\alpha_p^+ = R\alpha_p R^{-1}, \qquad R^+ = R = R^{-1},$$
$$(p, q, r = 1, 2, 3),$$

le système (16) est remplacé par le système tensoriel équivalent

$$P_0\vec{\mathcal{A}} - \vec{P}\mathcal{V} - m_0c\vec{\mathcal{E}} = 0,$$
$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{1}{m_0c}[\vec{P}\wedge\vec{\mathcal{A}}],$$
$$P_0\vec{\mathcal{E}} + (\vec{P}\wedge\vec{\mathcal{H}}) - m_0c\vec{\mathcal{A}} = 0, \qquad (18)$$
$$\mathcal{V} = \frac{1}{m_0c}(\vec{P}\vec{\mathcal{E}}).$$

Dans ce système seules les 6 fonctions $\vec{\mathcal{A}}$ et $\vec{\mathcal{E}}$ évoluent directement. L'élimination de $\vec{\mathcal{H}}$ et $\mathcal{V}$ conduit à un système de 6 équations équivalent à (16) soit

$$P_0\vec{\mathcal{A}} - \frac{1}{m_0c}\vec{P}(\vec{P}\vec{\mathcal{E}}) - m_0c\vec{\mathcal{E}} = 0,$$
$$P_0\vec{\mathcal{E}} - \frac{1}{m_0c}[P^2 + m_0^2c^2]\vec{\mathcal{A}} + \frac{1}{m_0c}\vec{P}(\vec{P}\vec{\mathcal{A}}) + \qquad (19)$$
$$+ \frac{i\hbar\varepsilon}{m_0c}(\vec{H}\wedge\vec{\mathcal{A}}) = 0.$$

Nous allons déterminer les solutions de ce système dans le cas où

$$H_x = H_y = 0, \quad H_z = H = \text{Cte}.$$

Nous poserons encore avec un choix convenable de la jauge

$$A_x = 0, \quad A_y = Hx, \quad A_z = 0$$

p_0, p_y et p_z sont encore intégrales premières et nous pouvons écrire

$$p_0\vec{\mathcal{A}} = \frac{W}{c}\vec{\mathcal{A}}, \qquad p_0\vec{\mathcal{E}} = \frac{W}{c}\vec{\mathcal{E}},$$
$$p_y\vec{\mathcal{A}} = \hbar\beta\vec{\mathcal{A}}, \qquad p_y\vec{\mathcal{E}} = \hbar\beta\vec{\mathcal{E}}, \qquad (20)$$
$$p_z\vec{\mathcal{A}} = \hbar\gamma\vec{\mathcal{A}}, \qquad p_z\vec{\mathcal{E}} = \hbar\gamma\vec{\mathcal{E}}.$$

On voit que l'on peut sans perte de généralité poser $\gamma = 0$ [en remplaçant W par $W' = \sqrt{W^2 - \hbar^2c^2\gamma^2}$]. On a alors

$$\vec{\mathcal{A}} = \vec{\mathcal{A}}(x)e^{\frac{i}{\hbar}[Wt - \hbar\beta y]}, \qquad \vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}(x)e^{\frac{i}{\hbar}[Wt - \hbar\beta y]}. \qquad (21)$$

Si nous tenons compte de la relation

$$\vec{P}P^2 - P^2\vec{P} = -2i\hbar\varepsilon(\vec{H}\wedge\vec{P}) - \hbar\varepsilon^2\,\text{Rot}\,\vec{H}$$

l'élimination de $\vec{\mathcal{A}}$ entre les deux équations (19) nous donne l'équation

$$\Big[\frac{W^2}{c^2} - P^2 - m_0^2c^2\Big]\vec{\mathcal{E}} + i\hbar\varepsilon(\vec{H}\wedge\vec{\mathcal{E}})$$
$$- \frac{i\hbar}{m_0^2c^2}\varepsilon(\vec{H}\wedge\vec{P})(\vec{P}\vec{\mathcal{E}}) = 0. \qquad (22)$$

Séparant les équations relatives aux différentes composantes $\mathcal{A}_x$, $\mathcal{A}_y$, $\mathcal{A}_z$, $\mathcal{E}_x$, $\mathcal{E}_y$, $\mathcal{E}_z$, nous obtenons successivement

1° Pour les composantes $\mathcal{A}_z(x)$ et $\mathcal{E}_z(x)$,

$$\frac{W}{c}\mathcal{A}_z = m_0c\,\mathcal{E}_z$$
$$\Big[\frac{W^2}{c^2} - P^2 - m_0^2c^2\Big]\mathcal{E}_z = 0. \qquad (23)$$

2° Pour les composantes $\mathcal{A}_x$, $\mathcal{A}_y$, $\mathcal{E}_x$, $\mathcal{E}_y$,

$$\Big[\frac{W^2}{c^2} - P^2 - m_0^2c^2\Big]\mathcal{E}_x - i\hbar\varepsilon H\mathcal{E}_y + \frac{i\hbar\varepsilon H}{m_0^2c^2}P_y(\vec{P}\vec{\mathcal{E}}) = 0,$$
$$\Big[\frac{W^2}{c^2} - P^2 - m_0^2c^2\Big]\mathcal{E}_y + i\hbar\varepsilon H\mathcal{E}_x - \frac{i\hbar\varepsilon H}{m_0^2c^2}P_x(\vec{P}\vec{\mathcal{E}}) = 0,$$
$$\frac{W}{c}\vec{\mathcal{A}} = \frac{1}{m_0c}[\vec{P}(\vec{P}\vec{\mathcal{E}}) + m_0^2c^2\vec{\mathcal{E}}].$$

Nous poserons

$$u_1 = \mathcal{E}_x + i\mathcal{E}_y, \qquad \mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_x + i\mathcal{A}_y,$$
$$u_2 = \mathcal{E}_x - i\mathcal{E}_y, \qquad \mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_x - i\mathcal{A}_y, \qquad (25)$$

d'où nous déduisons

$$(\vec{P}\vec{\mathcal{E}}) = \frac{1}{2}[(P_x - iP_y)u_1 + (P_x + iP_y)u_2].$$

D'autre part

$$(P_x \pm iP_y)(P_x \mp iP_y) = P_x^2 + P_y^2 \pm \hbar\varepsilon H_z.$$

Le système (24) s'écrit alors

$$\left[\frac{W^2}{c^2} - m_0^2c^2 - \left(1 - \frac{\hbar\varepsilon H}{2m_0^2c^2}\right)(P^2 + \hbar\varepsilon H)\right] u_1 + \frac{\hbar\varepsilon H}{2m_0^2c^2}(P_x + iP_y)^2 u_2 = 0 \quad (26)$$

$$\left[\frac{W^2}{c^2} - m_0^2c^2 - \left(1 + \frac{\hbar\varepsilon H}{2m_0^2c^2}\right)(P^2 - \hbar\varepsilon H)\right] u_2 - \frac{\hbar\varepsilon H}{2m_0^2c^2}(P_x - iP_y)^2 u_1 = 0$$

et

$$\frac{W}{c}\mathcal{A}_1 = m_0cu_1 + \frac{1}{2m_0c}[(P^2 + \hbar\varepsilon H)u_1 + (P_x + iP_y)^2u_2]$$

$$\frac{W}{c}\mathcal{A}_2 = m_0cu_2 + \frac{1}{2m_0c}[(P^2 - \hbar\varepsilon H)u_2 + (P_x - iP_y)^2u_1].$$

Pour résoudre ces équations, nous poserons

$$\frac{W}{\hbar c} = w, \quad \frac{m_0c}{\hbar} = \mu_0, \quad \frac{\varepsilon H}{\hbar} = k, \quad \frac{\hbar\varepsilon H}{2m_0^2c^2} = \frac{k}{2\mu_0^2} = \sigma. \quad (28)$$

Nous obtenons ainsi pour les équations (23), (26) et (27).

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - (\beta + kx)^2 + (w^2 - \mu_0^2)\right]\mathcal{E}_z = 0$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - (\beta + kx)^2 - k + \frac{w^2 - \mu_0^2}{1 - \sigma}\right]u_1 - \frac{\sigma}{1 - \sigma}\left(\frac{\partial}{\partial x} + (\beta + kx)\right)^2 u_2 = 0 \quad (29)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - (\beta + kx)^2 + k + \frac{w^2 - \mu_0^2}{1 + \sigma}\right]u_2 + \frac{\sigma}{1 + \sigma}\left[\frac{\partial}{\partial x} - (\beta + kx)^2\right]u_1 = 0$$

$$w\mathcal{A}_z = \mu_0\mathcal{E}_z, \quad (30)$$

$$w\mathcal{A}_1 = \mu_0u_1 - \frac{1}{2\mu_0}\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - (\beta + kx)^2 - k\right)u_1 + \left(\frac{\partial}{\partial x} + (\beta + kx)\right)^2 u_2\right]$$

$$w\mathcal{A}_2 = \mu_0u_2 - \frac{1}{2\mu_0}\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - (\beta + kx)^2 + k\right]u_1 + \left(\frac{\partial}{\partial x} - (\beta + kx)\right)^2 u_1.\right]$$

Nous introduisons la variable

$$X = \sqrt{\frac{2}{k}}(\beta + kx). \quad (31)$$

Nous écrivons alors pour (29)

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} + \frac{\omega^2 - \mu_0^2}{2k}\right]\mathcal{E}_z(X) = 0, \quad (32)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} + \frac{w^2 - \mu_0^2}{2k(1 - \sigma)} - \frac{1}{2}\right]u_1 - \frac{\sigma}{1 - \sigma}\left[\frac{\partial}{\partial X} + \frac{X}{2}\right]^2 u_2 = 0,$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} + \frac{w^2 - \mu_0^2}{2k(1 + \sigma)} + \frac{1}{2}\right]u_2 + \frac{\sigma}{1 + \sigma}\left[\frac{\partial}{\partial X} - \frac{X}{2}\right]^2 u_1 = 0.$$

La première de ces équations est du type de Weber-Hermite (9). Nous avons donc immédiatement

$$\mathcal{E}_z(X) = C_0 D_{\frac{w^2 - \mu_0^2}{2k} - \frac{1}{2}}(X), \quad (33)$$

C_0 désignant une constante arbitraire.

Pour résoudre les deux autres équations (22) nous tiendrons compte des relations (10) liant les fonctions de Weber-Hermite.

Nous chercherons une solution de la forme

$$u_1 = C_1D_{\nu_1}(X), \quad u_2 = C_2D_{\nu_2}, \quad (34)$$

ν_1, ν_2, C_1, C_2 désignant des constantes à déterminer.

Par substitution, nous sommes conduit aux relations

$$\nu_1 + 2 = \nu_2 \quad (35)$$

$$\left[\nu_1 + 1 - \frac{w^2 - \mu_0^2}{2k(1 - \sigma)}\right]C_1 + \frac{\sigma}{1 - \sigma}\nu_2(\nu_2 - 1)C_2 = 0$$

$$\left[\nu_2 - \frac{w^2 - \mu_0^2}{2k(1 + \sigma)}\right]C_2 - \frac{\sigma}{1 + \sigma}C_1 = 0, \quad (36)$$

Nous en déduisons

$$\nu_2 = \frac{w^2 - \mu_0^2}{2k} + \frac{1}{2} \pm \frac{w}{2\mu_0}, \quad (37)$$

$$2kC_1 = (\mu_0 \pm w)\left(\mu_0 \pm w + \frac{k}{\mu_0}\right)C_2, \quad (38)$$

Nous obtenons donc deux systèmes de solutions qui s'écrivent si nous posons

$$\nu_2^+ = \frac{w^2 - \mu_0^2}{2k} + \frac{1}{2} + \frac{w}{2\mu_0}, \quad \nu_2^- = \frac{w^2 - \mu_0^2}{2k} + \frac{1}{2} - \frac{w}{2\mu_0} \quad (39)$$

1° $u_1^{(I)} = C_I D_{\nu_2^+ - 2}(X),$

$$u_2^{(I)} = \frac{2kC_I}{(\mu_0 + w)\left(\mu_0 + w + \frac{k}{\mu_0}\right)} D_{\nu_2^+}(X). \quad (40)$$

2° $u_2^{(II)} = C_{II} D_{\nu_2^- - 2}(X);$

$$u_2^{(II)} = \frac{2kC_{II}}{(\mu_0 - w)\left(\mu_0 - w + \frac{k}{\mu_0}\right)} D_{\nu_2^-}(X). \quad (41)$$

Introduisant ces valeurs dans les expressions de $\mathcal{A}_1$ et $\mathcal{A}_2$ tenant compte des relations (10), nous obtenons

$$\mathcal{A}_z(X) = \frac{\mu_0}{w} C_0 D_{\frac{w^2 - \mu_0^2}{2k} - \frac{1}{2}}(X), \quad (42)$$

$$\mathcal{A}_1 = \pm u_1, \quad \mathcal{A}_2 = \mp u_2, \quad (43)$$

d'où

$$\mathcal{A}_1^{(I)} = + u_1^{(I)}(X); \quad \mathcal{A}_2^{(I)} = - u_2^{(I)}(X); \quad (44)$$

$$\mathcal{A}_1^{(II)} = - u_1^{(II)}(X), \quad \mathcal{A}_2^{(II)} = + u_2^{(II)}(X).$$

Les conditions d'uniformité et de régularité des fonctions d'ondes conduisent à introduire des nombres entiers n_0, n_1, n_2 tels que

1° Pour l'onde $\mathcal{A}_z$, $\mathcal{E}_z$

$$\frac{w^2 - \mu_0^2}{2k} - \frac{1}{2} = n_0. \tag{45}$$

2° Pour l'onde $\mathcal{A}^{(I)}$, $u^{(I)}$

$$\frac{w^2 - \mu_0^2}{2k} + \frac{1}{2} + \frac{w}{2\mu_0} = n_1 + 2. \tag{46}$$

3° Pour l'onde $\mathcal{A}^{(II)}$, $u^{(II)}$,

$$\frac{w^2 - \mu_0^2}{2k} + \frac{1}{2} - \frac{w}{2\mu_0} = n_2 + 2. \tag{47}$$

On en conclut que si les valeurs de l'énergie sont les valeurs quantifiées

$$w_0^2 = \mu_0^2 + 2k\left(n_0 + \frac{1}{2}\right)$$

la solution acceptable des équations d'ondes est l'onde $\mathcal{A}_z(X)$, $\mathcal{E}_z(x)$ avec $\mathcal{A}_x = \mathcal{A}_y = \mathcal{E}_x = \mathcal{E}_y = 0$.

Au contraire si les valeurs de l'énergie w sont telles que :

$$w^2 + \frac{k}{\mu_0} w = \mu_0^2 + 2k\left(n_1 + \frac{3}{2}\right),$$

ou

$$w^2 - \frac{k}{\mu_0} w = \mu_0^2 + 2k\left(n_2 + \frac{3}{2}\right),$$

les ondes acceptables sont les ondes $\mathcal{A}_x$, $\mathcal{A}_y$, $\mathcal{E}_x$, $\mathcal{E}_y$ correspondant respectivement aux fonctions $\mathcal{A}^{(I)}$, $u^{(I)}$ ou $\mathcal{A}^{(II)}$, $u^{(II)}$ avec $\mathcal{E}_z = 0$, $\mathcal{A}_z = 0$.

Nous compléterons cette étude par le calcul des fonctions d'ondes non évolutives $\mathcal{V}$ et $\mathcal{H}$.

Nous avons

$$\mathcal{V} = \frac{1}{m_0 c}(\vec{P}\,\vec{\mathcal{E}}) = \frac{1}{2m_0 c}[(P_x - iP_y)u_1 + (P_x + iP_y)u_2]$$

Avec les expressions précédentes de u_1 et de u_2 les relations de récurrence (10) entre fonctions de Weber, nous donnent immédiatement

$$\mathcal{V} = -\frac{i}{\sqrt{2k}}[\mu_0 \pm w]\, C_2 D_{\nu_2 - 1} \tag{48}$$

$$= -\frac{i\sqrt{2k}C_1}{\left[\mu_0 \pm w + \frac{k}{\mu_0}\right]} D_{\nu_2-1}.$$

On obtient donc

Pour l'onde (I)

$$\mathcal{V}_{(I)} = -\frac{i\sqrt{2k}\, C_{(I)}}{\mu_0 + w + \frac{k}{\mu_0}} D_{\nu_2^+ - 1}. \tag{49}$$

Pour l'onde (II)

$$\mathcal{V}_{(II)} = -\frac{i\sqrt{2k}\, C_{(II)}}{\mu_0 - w + \frac{k}{\mu_0}} D_{\nu_2^- - 1}. \tag{50}$$

Nous allons maintenant évaluer les ondes $\vec{\mathcal{H}} = \frac{1}{m_0 c}(\vec{P} \wedge \vec{\mathcal{A}})$.

Nous avons

$$\mathcal{H}_x = \frac{1}{m_0 c} P_y \mathcal{A}_z(x), \quad \mathcal{H}_y = -\frac{1}{m_0 c} P_x \mathcal{A}_z(x),$$

$$\mathcal{H}_z = \frac{1}{m_0 c}(P_x \mathcal{A}_y - P_y \mathcal{A}_x).$$

Pour les ondes $\mathcal{H}_x$ et $\mathcal{H}_y$ en posant $\nu_0 = \frac{w^2 - \mu^2}{2k} - \frac{1}{2}$, à partir de

$$w\mathcal{A}_z = \mu_0 \mathcal{E}_z(X), \qquad \mathcal{E}_z = C_0 D_{\nu_0}(X),$$

nous obtenons

$$\mathcal{H}_x = \frac{1}{w}\sqrt{\frac{k}{2}}\, X C_0 D_{\nu_0}(X)$$

$$= \frac{1}{w}\sqrt{\frac{k}{2}}\, C_0[\nu_0 D_{\nu_0 - 1}(X) + D_{\nu_0+1}(X)] \tag{52}$$

$$\mathcal{H}_y = -\frac{i\sqrt{2k}}{w} C_0 \frac{\partial}{\partial X} D_{\nu_0}(X)$$

$$= \frac{-i}{w}\sqrt{\frac{k}{2}}\, C_0[\nu_0 D_{\nu_0-1}(X) - D_{\nu_0+1}(X)]. \tag{53}$$

Pour l'onde $\mathcal{H}_z$, on a successivement

$$\mathcal{H}_z = \frac{1}{\mu_0}\left[\frac{\partial}{\partial x}(i\mathcal{A}_y) - (\beta + kx)\,\mathcal{A}_x\right] \tag{54}$$

$$= \frac{\sqrt{2k}}{2\mu_0}\left[\left(\frac{\partial}{\partial X} - \frac{X}{2}\right)\mathcal{A}_1 - \left(\frac{\partial}{\partial X} + \frac{X}{2}\right)\mathcal{A}_2\right]$$

$$= \pm\frac{\sqrt{2k}}{2\mu_0}\left[\left(\frac{\partial}{\partial X} - \frac{X}{2}\right)u_1 + \left(\frac{\partial}{\partial X} + \frac{X}{2}\right)u_2\right]$$

$$= \mp\frac{(\mu_0 \pm w)}{\sqrt{2k}} C_2 D_{\nu_2 - 1}(X)$$

$$= \mp\frac{\sqrt{2k}\, C_1}{\mu_0 \pm w + \frac{k}{\mu_0}} D_{\nu - 1}(X).$$

Nous avons donc

pour l'onde (I)

$$\mathcal{H}_z^{(I)} = -\frac{\sqrt{2k}\, C_I}{\mu_0 + w + \frac{k}{\mu_0}} D_{\nu_2^+ - 1}(X) \tag{55}$$

pour l'onde (II)

$$\mathcal{H}_z^{(II)} = \frac{\sqrt{2k}\, C_{II}}{\mu_0 - w + \frac{k}{\mu_0}} D_{\nu_2^- - 1}(X). \tag{56}$$

II. Champ électrique constant.

1. Électron de Dirac dans le champ électrique constant $E_x = E$, $E_y = E_z = 0$.

L'étude des fonctions d'ondes de l'électron de Dirac en interaction avec un champ électrique constant a été développée il y a longtemps par F. Sauter [8] et S. Szczeniowski [9]. Je rappellerai brièvement la solution donnée par ces auteurs.

L'électron de Dirac est représenté par les solutions de l'équation

$$[p_0 + \varepsilon V(x) + p_x\alpha_1 + p_y\alpha_2 + p_z\alpha_3 + m_0c\alpha_4]\ \psi(x, y, z, t) = 0 \quad (1)$$

$$p_0 = -i\hbar\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \qquad p = i\hbar\frac{\partial}{\partial x}.$$

Le potentiel scalaire V est une fonction de la variable x seule, $V = V(x)$. Dans le cas du champ électrique constant $V(x) = -Ex$.

L'équation (1) admet les intégrales premières

$$p_0\psi = \frac{W}{c}\psi, \quad p_y\psi = \beta\hbar\psi, \quad p_z\psi = \gamma\hbar\psi,$$

et nous écrivons

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x)e^{\frac{i}{\hbar}(Wt-\beta\hbar y-\gamma\hbar z)}.$$

$\psi(x)$ est déterminé par le système

$$\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x) + p_x\alpha_1 + \beta\hbar\alpha_2 + \gamma\hbar\alpha_3 + m_0c\alpha_4\right]\psi(x) = 0 \quad (2)$$

On montre facilement qu'il existe une transformation S telle que $\psi(x) = S\psi'(x)$ et que

$$S^{*+} = S^{-1}, \quad S^{-1}\alpha_1 S = \alpha_1$$

$$S^{-1}(\beta\alpha_2 + \gamma\alpha_3 + \mu_0\alpha_4)S = \mu\alpha_4$$

avec

$$\mu_0 = m_0c/h, \qquad \mu^2 = \mu_0^2 + \beta^2 + \gamma^2.$$

La fonction d'onde ψ' est alors déterminée par l'équation

$$\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x) + p_x\alpha_1 + \mu\hbar\alpha_4\right]\psi'(x) = 0. \quad (3)$$

Dans ce qui suit nous écrirons $\psi(x)$ pour $\psi'(x)$. Avec la représentation adoptée pour les matrices α, ce système s'écrit

$$\begin{aligned}
&\left[\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right) + \mu\hbar\right]\psi_1 + p_x\psi_4 = 0,\\
&\left[\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right) - \mu\hbar\right]\psi_4 + p_x\psi_1 = 0,\\
&\left[\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right) + \mu\hbar\right]\psi_2 + p_x\psi_3 = 0,\\
&\left[\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right) - \mu\hbar\right]\psi_3 + p_x\psi_2 = 0.
\end{aligned} \quad (4)$$

Posant

$$u_1 = \psi_1 + \psi_4, \qquad u_2 = \psi_1 - \psi_4;$$
$$v_1 = \psi_2 + \psi, \qquad v_2 = \psi_2 - \psi_3,$$

ce système s'écrit encore

$$\begin{cases}\left[p_x + \left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right)\right]u_1 + \mu\hbar u_2 = 0\\ \left[p_x - \left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right)\right]u_2 - \mu\hbar u_1 = 0\end{cases} \quad (5)$$

et les mêmes équations entre fonctions v_1 et v_2. Il nous suffit donc de résoudre le système en u_1, u_2.

On en déduit immédiatement

$$\begin{aligned}
&\mu\hbar u_1 = \left[p_x - \left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right)\right]u_2\\
&\left[p_x^2 - \left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right)^2 - i\hbar\varepsilon \operatorname{grad} V + \mu^2\hbar^2\right]u_2 = 0
\end{aligned} \quad (6)$$

et si

$$V(x) = -Ex$$

$$\begin{aligned}
&\mu\hbar u_1 = \left[p_x - \left(\frac{W}{c} - \varepsilon Ex\right)\right]u_2,\\
&\left[p_x^2 - \left(\frac{W}{c} - \varepsilon Ex\right)^2 + i\hbar\varepsilon E + \mu^2\hbar^2\right]u_2 = 0.
\end{aligned} \quad (7)$$

Posant $\frac{W}{\hbar c} = w$, $\varepsilon\frac{E}{\hbar} = k$, il vient

$$\mu u_1 = \left[i\frac{\partial}{\partial x} - [w - kx]\right]u_2, \quad (8)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + [w - kx]^2 - \mu^2 - ik\right]u_2 = 0.$$

Si nous effectuons le changement de variable $w - kx = \lambda X$, cette équation s'écrit

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\lambda^4}{k^2}X^2 - \frac{\lambda^2}{k^2}(\mu^2 + ik)\right]u_2 = 0. \quad (9)$$

Si l'on détermine λ par la condition

$$\frac{\lambda^4}{k^2} = -\frac{1}{4} \qquad \lambda^2 = \frac{i}{2}k, \qquad \lambda = e^{\frac{i\pi}{4}}\sqrt{\frac{k}{2}}.$$

nous obtenons

$$X = \sqrt{\frac{2}{k}}e^{-\frac{i\pi}{4}}(w - kx),$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} - \frac{i\mu^2}{2k} + \frac{1}{2}\right]u_2 = 0. \quad (10)$$

Cette équation est encore du type de Weber-Hermite et nous écrivons la fonction u_2

$$u_2(X) = C_1 D_{-\frac{i\mu^2}{2k}}(X). \quad (11)$$

On en déduit l'expression de u_1 :

$$u_1 = -\frac{ik}{\mu\lambda}\left(\frac{\partial}{\partial X} + \frac{X}{2}\right)u_2 = -\frac{\mu}{2\lambda}C_1 D_{-\frac{i\mu^2}{2k}-1}(X), \quad (12)$$

ou encore

$$u_1 = -\frac{\mu}{\sqrt{2k}} e^{-\frac{i\pi}{4}} C_1 D_{-\frac{i\mu^2}{2k}-1}(X). \quad (13)$$

On écrirait de même les fonctions v_1 et v_2.

$$v_2 = C_2 D_{-\frac{i\mu^2}{2k}}(X)$$

$$v_1 = -\frac{\mu}{\sqrt{2k}} e^{-\frac{i\pi}{4}} C_2 D_{-\frac{i\mu^2}{2k}-1}(X). \quad (14)$$

Les propriétés des fonctions du type de Weber à indice complexe telles que

$$u_2 = C_1 D_{-\frac{i\mu^2}{2k}}\left[\sqrt{\frac{2}{k}}\, e^{-i\frac{\pi}{4}}(w - kx)\right]$$

ne sont pas évidentes. F. Sauter les a étudiées d'une façon très complète.

Si l'on détermine λ par la relation

$$\frac{\lambda^2}{k^2} = +\frac{1}{4}, \qquad \lambda = \sqrt{\frac{k}{2}}, \quad (15)$$

on obtient au lieu de (10) l'équation

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{X^2}{4} - \frac{\mu^2}{2k} - \frac{i}{2}\right] u_2(X) = 0. \quad (16)$$

Cette équation est du type

$$y'' + \left(\frac{x^2}{4} - a\right) y = 0 \quad (17)$$

étudiée notamment par C. G. Darwin [10].

Si l'on détermine λ par la condition

$$\frac{\lambda^2}{k^2} = +1, \qquad \lambda = \sqrt{k}, \quad (18)$$

on obtient l'équation

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + X^2 - \left(\frac{\mu^2}{k} + i\right)\right] u_2 = 0. \quad (19)$$

Cette équation est du type :

$$y'' + (x^2 + a)y = 0, \quad (20)$$

dont les solutions ont été étudiées très en détail par C. P. Wells et R. D. Spence [11].

Ces études mathématiques permettent de déterminer complètement les caractères et les valeurs numériques des fonctions u_1 et u_2, v_1 et v_2.

2. Corpuscule de spin $\hbar$ en interaction avec le champ électrique E(x) dérivant du potentiel scalaire $V(x)$.

Les équations (19 I) s'écrivent ici

$$\begin{aligned}[p_0 + \varepsilon V(x)]\, \vec{\mathcal{A}} &= \frac{1}{m_0 c}\left[\vec{p}(\vec{p}\,\vec{\mathcal{E}}) + m_0^2 c^2\, \vec{\mathcal{E}}\right) \\ [p_0 + \varepsilon V(x)]\, \vec{\mathcal{E}} &= \frac{1}{m_0 c}[p^2 + m_0^2 c^2]\, \vec{\mathcal{A}} - \frac{1}{m_0 c}(\vec{p}(\vec{p}\,\vec{\mathcal{A}}))\end{aligned} \quad (21)$$

Si nous désignons le couple $(\vec{\mathcal{A}}, \vec{\mathcal{E}})$ par ψ nous avons encore les intégrales premières

$$p_0\psi = \frac{W}{c}\,\psi, \qquad p_y\psi = \hbar\beta\psi, \qquad p_z\psi = \hbar\gamma\psi,$$

d'où

$$\psi = \psi(x) e^{\frac{i}{\hbar}(Wt - \hbar\beta y - \hbar\gamma z)}.$$

Nous pouvons encore sans perte de généralité poser $\gamma = 0$, mais non pas à la fois $\beta = 0$ et $\gamma = 0$ et ceci introduira une différence importante entre les cas du méson vectoriel et de l'électron.

Nous séparerons dans le système (21) les ondes correspondant aux composantes z d'une part, x et y de l'autre. Nous obtenons ainsi :

Pour les composantes $\mathcal{A}_z(x)$ et $\mathcal{E}_z(x)$

$$\begin{aligned}\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]\mathcal{A}_z &= m_0 c\,\mathcal{E}_z(x), \\ \left[\frac{W}{c} + \varepsilon V\right]\mathcal{E}_z &= \frac{1}{m_0 c}[p^2 + m_0^2 c^2]\mathcal{A}_z.\end{aligned} \quad (22)$$

Nous en déduisons pour $\mathcal{A}_z(x)$

$$\left[\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]^2 - p^2 - m_0^2 c^2\right]\mathcal{A}_z(x) = 0$$

ou encore

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right)^2 - \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} - \beta^2\right]\mathcal{A}_z(x) = 0. \quad (23)$$

Pour les composantes $\mathcal{A}_x$, $\mathcal{A}_y$, $\mathcal{E}_x$, $\mathcal{E}_y$ nous obtenons les équations

$$\begin{aligned}m_0 c\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]\mathcal{A}_x &= [p_x^2 + m_0^2 c^2]\mathcal{E}_x + \hbar\beta p_x \mathcal{E}_y, \\ m_0 c\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]\mathcal{A}_y &= \hbar\beta p_x \mathcal{E}_x + [\hbar^2\beta^2 + m_0^2 c^2]\mathcal{E}_y,\end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned}m_0 c\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]\mathcal{E}_x &= [\hbar^2\beta^2 + m_0^2 c^2]\mathcal{A}_x - \hbar\beta p_x \mathcal{A}_y, \\ m_0 c\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]\mathcal{E}_y &= [p_x^2 + m_0^2 c^2]\mathcal{A}_y - \hbar\beta p_x \mathcal{A}_x.\end{aligned} \quad (25)$$

Si nous posons

$$A = \hbar^2\beta^2 + m_0^2 c^2,$$

$$\begin{aligned}u_1 &= \mathcal{A}_x + i\mathcal{E}_y, \qquad v_1 = \mathcal{A}_y + i\mathcal{E}_x, \\ u_2 &= \mathcal{A}_x - i\mathcal{E}_y, \qquad v_2 = \mathcal{A}_y - i\mathcal{E}_x.\end{aligned} \quad (26)$$

les équations (24) et (25) nous donnent par combinaisons

$$\begin{aligned}Au_1 &= \left[\hbar\beta p_x + i m_0 c\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right)\right]v_2, \\ Au_2 &= \left[\hbar\beta p_x - i m_0 c\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right)\right]v_1.\end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned}[p_x^2 + m_0^2 c^2]v_1 &= \left[i m_0 c\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right) + \hbar\beta p_x\right]u_2 \\ [p_x^2 + m_0^2 c^2]v_2 &= \left[-i m_0 c\left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right) + \hbar\beta p_x\right]u_1.\end{aligned} \quad (28)$$

L'élimination des fonctions u_1, u_2 s'effectue sans difficulté et on obtient pour les ondes v_1, v_2 les équations

$$\left[p_x^2 - \frac{\hbar^2\beta\varepsilon}{m_0 c}\,\mathrm{grad}\,V - \left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right)^2 + m_0^2c^2 + \hbar^2\beta^2\right] v_1(x) = 0$$
$$\left[p_x^2 + \frac{\hbar^2\beta\varepsilon}{m_0 c}\,\mathrm{grad}\,V - \left(\frac{W}{c} + \varepsilon V\right)^2 + m_0^2c^2 + \hbar^2\beta^2\right] v_2(x) = 0. \tag{29}$$

Posant $\mu_0 = \frac{m_0 c}{\hbar}$, ces équations s'écrivent encore

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\beta\varepsilon}{\mu_0\hbar}\,\mathrm{grad}\,V + \frac{1}{\hbar^2}\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V\right]^2 - (\mu_0^2 + \beta^2)\right] v_1 = 0$$
$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\beta\varepsilon}{\mu_0\hbar}\,\mathrm{grad}\,V + \frac{1}{\hbar^2}\left[\frac{W}{c} + \varepsilon V\right]^2 - (\mu_0^2 + \beta^2)\right] v_2 = 0. \tag{30}$$

On voit sur ces équations que l'intervention de la constante β différente de zéro entraîne la différence de nature des fonctions v_1 et v_2.

Jusqu'ici nous avons supposé simplement un potentiel $V = V(x)$. Nous allons maintenant spécialiser celui-ci en considérant le cas du champ électrique E constant. Nous poserons alors

$$V = - Ex.$$

Écrivant

$$k = \frac{\varepsilon E}{\hbar}, \quad \frac{W}{\hbar c} = w,$$

Les fonctions $v_1(x)$, $v_2(x)$ sont solutions des équations

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + (w - kx)^2 - (\mu_0^2 + \beta^2) - \frac{\beta k}{\mu_0}\right] v_1(x) = 0,$$
$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + (w - kx)^2 - (\mu_0^2 + \beta^2) + \frac{\beta k}{\mu_0}\right] v_2(x) = 0. \tag{31}$$

u_1 et u_2 sont alors déterminés par

$$[\mu_0^2 + \beta^2] u_1 = i\left[\beta\frac{\partial}{\partial x} + \mu_0(w - kx)\right] v_2,$$
$$[\mu_0^2 + \beta^2] u_2 = i\left[\beta\frac{\partial}{\partial x} - \mu_0(w - kx)\right] v_1, \tag{32}$$

Nous poserons encore

$$w - kx = \lambda X \tag{33}$$

et nous déterminerons λ par la condition

$$\frac{\lambda^4}{k^2} = -\frac{1}{4} \quad \text{et} \quad \lambda^2 = +\frac{ik}{2}$$
$$\lambda = e^{\frac{i\pi}{4}}\sqrt{\frac{k}{2}} \quad \text{d'où} \quad X = \sqrt{\frac{2}{k}}\,e^{-\frac{i\pi}{4}}[w - kx]. \tag{34}$$

Nous obtenons alors les équations

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} - i\left(\frac{\mu_0^2 + \beta^2}{2k}\right)\right] \mathcal{A}_z(X) = 0,$$
$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} - i\left(\frac{\mu_0^2 + \beta^2}{2k}\right) - \frac{i\beta}{2\mu_0}\right] v_1(X) = 0, \tag{35}$$
$$\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{X^2}{4} - i\left(\frac{\mu_0^2 + \beta^2}{2k}\right) + \frac{i\beta}{2\mu_0}\right] v_2(X) = 0.$$

Ces équations sont encore du type de Weber-Hermite et nous en écrivons les solutions

$$\mathcal{A}_z(X) = C_0 D_{-i\left(\frac{\mu_0^2+\beta^2}{2k}\right)-\frac{1}{2}}(X),$$
$$v_1(X) = C_1 D_{-i\left[\frac{\mu_0^2+\beta^2}{2k}+\frac{\beta}{2\mu_0}\right]-\frac{1}{2}}(X), \tag{36}$$
$$v_2(X) = C_2 D_{-i\left[\frac{\mu_0^2+\beta^2}{2k}-\frac{\beta}{2\mu_0}\right]-\frac{1}{2}}(X),$$

C_0, C_1, C_2 désignant des constantes arbitraires. A partir des relations entre fonctions de Weber

$$2D'_\nu(x) = -D_{\nu+1}(x) + \nu D_{\nu-1}(x),$$
$$xD_\nu(x) = \nu D_{\nu-1}(x) + D_{\nu+1}(x), \tag{37}$$

posant

$$\nu_0 = -i\left(\frac{\mu_0^2 + \beta^2}{2k}\right) - \frac{1}{2},$$
$$\nu_1 = -i\left(\frac{\mu_0^2 + \beta^2}{2k} + \frac{\beta}{2\mu_0}\right) - \frac{1}{2}, \tag{38}$$
$$\nu_2 = -i\left(\frac{\mu_0^2 + \beta^2}{2k} - \frac{\beta}{2\mu_0}\right) - \frac{1}{2},$$

nous obtenons

$$\mathcal{E}_z(X) = \frac{\lambda}{\mu_0} X\,\mathcal{A}_z(X) = \frac{\lambda}{\mu_0} C_0[\nu_0 D_{\nu_0-1}(X) + D_{\nu_0+1}(X)], \tag{39}$$

$$[\mu_0^2 + \beta^2] u_1 = -i\frac{k\beta}{\lambda} C_2\left[\frac{\partial}{\partial X} - \frac{i\mu_0}{2\beta}X\right] D_{\nu_2}(X),$$
$$[\mu_0^2 + \beta^2] u_2 = -i\frac{k\beta}{\lambda} C_1\left[\frac{\partial}{\partial X} + \frac{i\mu_0}{2\beta}X\right] D_{\nu_1}(X). \tag{40}$$

Après calculs nous écrivons ces expressions

$$u_1 = \frac{i\lambda C_2}{\mu_0^2 + \beta^2}[(\mu_0 - i\beta)D_{\nu_2+1}(X) + \nu_2(\mu_0 + i\beta)D_{\nu_2-1}(X)],$$
$$u_2 = -\frac{i\lambda C_1}{\mu_0^2 + \beta^2}[(\mu_0 + i\beta)D_{\nu_1+1}(X) + \nu_1(\mu_0 - i\beta)D_{\nu_1-1}(X)], \tag{41}$$

Rassemblant les expressions de u_1, u_2, v_1, v_2, nous obtenons les fonctions d'ondes

$$\mathcal{A}_x(X) = \frac{1}{2}[u_1 + u_2] \tag{42}$$
$$= \frac{-i\lambda}{2(\mu_0^2 + \beta^2)}\{C_1[\nu_1(\mu_0 - i\beta)D_{\nu_1-1}(X) + (\mu_0 + i\beta)D_{\nu_1+1}(X)] - C_2[\nu_2(\mu_0 + i\beta)D_{\nu_2-1}(X) + (\mu_0 - i\beta)D_{\nu_2+1}(X)],$$
$$\mathcal{A}_y(X) = \frac{1}{2}[v_1 + v_2] = \frac{1}{2}[C_1 D_{\nu_1}(X) + C_2 D_{\nu_2}(X)],$$

$$\mathcal{A}_z(X) = C_0 D_{\nu_0}(X),$$
$$\mathcal{E}_x(X) = -(i/2)[v_1 - v_2] = -(i/2)[C_1 D_{\nu_1}(X) - C_2 D_{\nu_2}(X)],$$
$$\mathcal{E}_y(X) = (i/2)[u_2 - u_1] =$$
$$= [\lambda/2(\mu_0^2 + \beta^2)]\,[C_1[\nu_1(\mu_0 - i\beta)D_{\nu_1-1}(X) + (\mu_0 + i\beta)D_{\nu_1+1}(X)] + C_2[\nu_2(\mu_0 + i\beta)D_{\nu_2-1}(X) + (\mu_0 - i\beta)D_{\nu_2+1}(X)]],$$
$$\mathcal{E}_z(X) = (\lambda/\mu_0)C_0[\nu_0 D_{\nu_0-1} + D_{\nu_0+1}].$$

Au moyen de ces fonctions nous calculons sans difficulté les fonctions d'ondes non directement évolutives :

$$\mathcal{V} = (1/m_0 c)(\vec{p}\ \vec{\mathcal{E}}), \tag{43}$$

d'où (44)

$$\mathcal{V}(X) = \frac{i\lambda}{2}\left\{ C_1\left[\frac{\nu_1}{\mu_0 + i\beta} D_{\nu_1-1}(X) - \frac{1}{\mu_0 - i\beta} D_{\nu_1+1}(X)\right] - C_2\left[\frac{\nu_2}{\mu_0 - i\beta} D_{\nu_2-1}(X) - \frac{1}{\mu_0 + i\beta} D_{\nu_2+1}(X)\right]\right.,$$

$$\mathcal{H}_x(X) = (\beta/\mu_0)C_0 D_\nu(X),$$
$$\mathcal{H}_y(X) = (\lambda/\mu_0)C_0[\nu_0 D_{\nu_0-1}(X) - D_{\nu_0+1}(X)],$$
$$\mathcal{H}_z(X) = (1/m_0 c)(p_x \mathcal{A}_y - p_y \mathcal{A}_x) \tag{45}$$
$$= -\frac{\lambda}{2}\left\{ C_1\left[\frac{\nu_1}{\mu_0 + i\beta} D_{\nu-1}(X) - \frac{1}{\mu_0 - i\beta} D_{\nu_1+1}(X)\right] + C_2\left[\frac{\nu_2}{\mu_0 - i\beta} D_{\nu_2-1}(X) - \frac{1}{\mu_0 + i\beta} D_{\nu+1}(X)\right]\right\}.$$

Dans le cas particulier où $\beta = 0$ ces résultats se simplifient notablement. La résolution directe des équations (21) s'effectue immédiatement

Dans ce cas, posant $\psi = (\vec{\mathcal{A}}, \vec{\mathcal{E}})$, on a

$$p_0\psi = \frac{W}{c}\psi,\ p_y\psi = 0,\ p_z\psi = 0,\ \psi = \psi(x)\,e^{\frac{i}{\hbar}Wt} \text{ d'où} \tag{46}$$

$$\begin{cases} \left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]\mathcal{A}_x(x) = \frac{1}{m_0 c}[p_x^2 + m_0^2 c^2]\,\mathcal{E}_x(x) \\ \left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]\mathcal{E}_x(x) = m_0 c\,\mathcal{A}_x(x) \end{cases} \tag{47}$$

$$\begin{cases} \left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]\mathcal{A}_y(x) = m_0 c\,\mathcal{E}_y(x) \\ \left[\frac{W}{c} + \varepsilon V(x)\right]\mathcal{E}_y(x) = \frac{1}{m_0 c}[p_x^2 + m_0^2 c^2]\mathcal{A}_y(x) \end{cases} \tag{48}$$

$$\begin{cases} [W/c + \varepsilon V(x)]\mathcal{A}_z(x) = m_0 c\,\mathcal{E}_z(x) \\ [W/c + \varepsilon V(x)]\mathcal{E}_z(x) = (1/m_0 c)[p_x^2 + m_0^2 c^2]\,\mathcal{A}_z(x). \end{cases} \tag{49}$$

Nous en déduisons immédiatement pour

$$u(x) = \mathcal{E}_x(x),\quad \mathcal{A}_y(x),\quad \mathcal{A}_z(x)$$
$$[[W/c + \varepsilon V(x)]^2 - p_x^2 - m_0^2 c^2]\,u(x) = 0. \tag{50}$$

Pour $V(x) = -Ex$, effectuant encore le changement de variable

$$(w - kx) = \lambda X, \qquad \lambda^2 = ik/2 \tag{51}$$

nous obtenons l'équation de Weber-Hermite.

$$[\partial^2/\partial X^2 - X^2/4 - i\mu_0^2/2k]\,u(X) = 0. \tag{52}$$

Posant $\nu_0 = -i\mu_0^2/2k - 1/2$, nous en déduisons les expressions

$$\mathcal{E}_x(X) = C_1' D_{\nu_0}(X),$$
$$\mathcal{A}_y(X) = C_2' D_{\nu_0}(X), \tag{54}$$
$$\mathcal{A}_z(X) = C_0' D_{\nu_0}(X).$$

(55)

$$\mathcal{A}_x(X) = \frac{\lambda X}{\mu_0} C_1' D_{\nu_0}(X) = \frac{\lambda C_1'}{\mu_0}[\nu_0 D_{\nu_0-1}(X) + D_{\nu_0+1}(X)],$$
$$\mathcal{E}_y(X) = \frac{\lambda X}{\mu_0} C_2' D_{\nu_0}(X) = \frac{\lambda C_2'}{\mu_0}[\nu_0 D_{\nu_0-1}(X) + D_{\nu_0+1}(X)],$$
$$\mathcal{E}_z(X) = \frac{\lambda X}{\mu_0} C_0' D_{\nu_0}(X) = \frac{\lambda C_0'}{\mu_0}[\nu_0 D_{\nu_0-1}(X) + D_{\nu_0+1}(X)],$$

$$\mathcal{V}(X) = -\frac{2\lambda}{\mu_0}\frac{\partial}{\partial X}\mathcal{E}_x(X)$$
$$= -(\lambda/\mu_0)C_1'[\nu_0 D_{\nu_0-1} - D_{\nu_0+1}], \tag{56}$$

$$\mathcal{H}_x(X) = 0,$$
$$\mathcal{H}_y(X) = (\lambda/\mu_0)C_0'[\nu_0 D_{\nu-1} - D_{\nu_0+1}], \tag{57}$$
$$\mathcal{H}_z(X) = -(\lambda/\mu_0)C_2'[\nu_0 D_{\nu_0-1} - D_{\nu_0+1}].$$

Dans les deux cas considérés, champ magnétique constant, champ électrique constant, le calcul des dix fonctions d'ondes peut donc s'effectuer complètement. Comme dans le cas de la théorie de Dirac ces fonctions d'ondes s'expriment par des combinaisons de fonctions de Weber-Hermite, mais la théorie du méson introduit trois fonctions principales quand la théorie de Dirac en introduisait deux, ce qui correspond aux nombres respectifs des états de spin.

Manuscrit reçu le 28 février 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Plessett (M. S.), *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1728.
[2] Huff (I. D.), *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 501.
[3] Johnson (H. M.) et Lippman (B. A.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 702.
[4] Tricomi (F. G.), Funzioni ipergeometriche confluenti (Roma, 1954), chap. 4, p. 218-245.
[5] Buchholz (H.), Die konfluente hypergeometrische Funktion. Springer édit., 1953, p. 38-57.
[6] de Broglie (Louis), Une nouvelle théorie de la lumière, t. 1 et 2, Paris, Hermann édit.
[7] Petiau (G.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 112-122.
[8] Sauter (F.), *Z. Physik*, 1931, **69**, 742-764.
[9] Szczeniowski (S.), *Z. Physik*, 1931, **73**, 553-559.
[10] Darwin (C. G.), *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, 1949, **2**, 311-320.
[11] Wells (C. P.) et Spence (R. D.), *J. Math. Phys.*, 1945, **24**, 51.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

ÉMISSION ÉLECTRONIQUE DES CORPS SOLIDES APRÈS UN TRAVAIL MÉCANIQUE OU UNE IRRADIATION (EXOÉLECTRONS & PHOTOÉLECTRONS)

Par MM. E. Louis HUGUENIN et Jean-Georges VALAT.

Sommaire. — De nombreux métaux et isolants peuvent émettre spontanément des électrons, après avoir été soumis à un travail mécanique ou à une irradiation. L'appareil de mesure généralement utilisé est un compteur Geiger-Müller du type « cloche ». Les résultats montrent que cette émission, très faible, décroît dans le temps suivant une loi approximativement hyperbolique, fonction des traitements subis par l'échantillon. Une élévation de la température a une très grande influence sur l'émission : elle fait apparaître de nombreux maxima. Certains auteurs ont pensé que l'exoémission provenait d'une réaction chimique (oxydation). Une théorie récente due à Nassenstein établit un parallélisme entre l'exoémission et la phosphorescence. Cette théorie électronique, qui permet d'expliquer la plupart des phénomènes observés tant pour les métaux que pour les isolants, semble vérifiée par les travaux récents de Bohun.

Introduction. — Les métaux et certains isolants peuvent émettre spontanément des électrons à la température ambiante, après avoir été soumis à un traitement mécanique ou à une irradiation. Ils peuvent aussi donner lieu à une émission photoélectrique même quand la longueur d'onde de l'éclairement est supérieure à la longueur d'onde du seuil. Cette émission est en général très faible et décroît dans le temps suivant une loi approximativement hyperbolique.

Les traitements qui favorisent une telle émission sont les suivants :

1° Un traitement mécanique : polissage à l'émeri (1), limage, écrouissage, étirage, etc... [17], [21 à 29]. 2° Une irradiation : avec des rayons X, et pour quelques matériaux, avec la lumière ultra-violette ou même visible. 3° Un bombardement corpusculaire : électrons [45] ou ions [17]. 4° Une attaque chimique : acide [8]. 5° Au cours d'une transformation allotropique, on peut observer également une émission électronique [8], [22], [32].

L'émission spontanée avait été observée par de nombreux auteurs au cours de manipulations avec des compteurs Geiger-Müller, démontables, du type « cloche » ; dès la mise sous tension de leur appareil, ils avaient constaté le passage de particules ionisantes dont l'intensité décroissait dans le temps. En protégeant leur installation contre les rayons cosmiques et les photons, Wiedenbeck et Crane (1949) [49] ont montré que l'émission provenait uniquement de la cathode récemment polie de leur compteur.

(1) Pour l'émeri, voir les réserves faites par Lohff et Raether [34].

Kramer (1949-1955) [21 à 29] a étudié systématiquement l'émission des exo et photoélectrons. Il a pensé que l'émission était provoquée par des phénomènes exothermiques (changements de phase) à la surface du métal d'où le nom : exoélectrons. Haxel, Houtermans et Segger (1951) [17] ont pensé au contraire que l'émission provenait des réactions chimiques superficielles. Mais ces deux théories présentent de nombreuses lacunes. Récemment Heinrich Nassenstein (1955) [38] a exposé une théorie analogue à la théorie des centres F et de la phosphorescence ; il a pu ainsi interpréter la plupart des phénomènes observés.

Par ailleurs l'effet Kramer est certainement responsable de deux phénomènes particuliers qui jusqu'à présent n'ont pas reçu d'explications satisfaisantes : l'effet Russel et l'effet Shaw-Russel (1897) [41] et Shaw (1948) [47] ont montré que les métaux récemment polis ou coupés provoquaient des réactions chimiques (formation de peroxyde d'hydrogène, par exemple).

CHAPITRE I

APPAREILLAGE UTILISÉ

1° **Comptage de l'émission.** — L'émission des exo et des photoélectrons étant très faible (tout au plus quelques milliers d'électrons/minute/cm^2, au bout d'une minute) il est nécessaire de disposer d'un appareillage extrêmement sensible. L'organe de mesure à la base de tous les montages est un compteur Geiger-Müller du type « cloche » où la cathode est constituée par l'élément à observer.

On peut chauffer cette cathode pour étudier l'influence de la température. Des montages très perfectionnés ont été imaginés par Kramer (*fig.* 1) et par

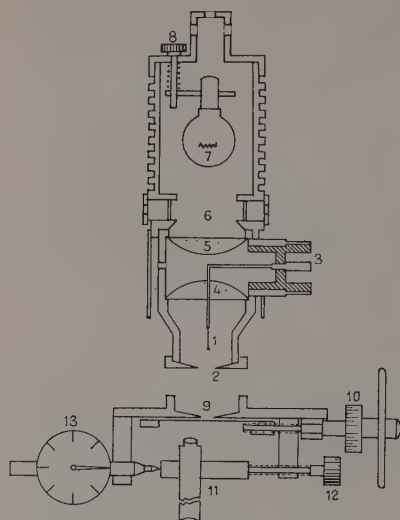


Fig. 1. — (D'après Kramer [25] et [28]).
Compteur à pointe pour l'étude des surfaces.
1. Pointe ; 2. Diaphragme interchangeable ; 3. Raccord de l'amplificateur et arrivée de la haute tension ; 4. et 5. Lentilles de plexiglass ; 6. Glissière pour les filtres optiques ; 7. Source de lumière ; 8. Vis de positionnement (trois) ; 9. Ouverture pour l'essai d'étirage ; 10. Vis d'étirage ; 11. Microscope de lecture ; 12. Déplacement du microscope ; 13. Comparateur.

Haxel, Houtermans et Seeger (*fig.* 2) [17]. Le montage de Kramer facilite en particulier la mesure de l'émission des photoélectrons (il est décrit en détail dans [28]).

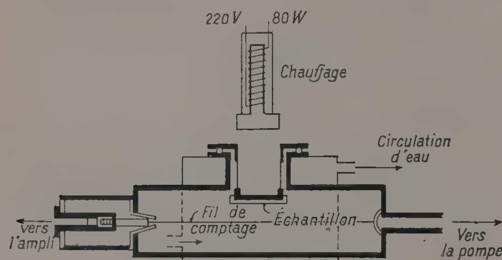


Fig. 2. — (D'après Haxel, Houtermans et Seeger [17]).
Dispositif d'essai : Le tube de comptage possède un cylindre amovible à la base duquel on peut attacher la feuille de métal passée à l'émeri. On peut faire varier la température de l'échantillon par un dispositif de chauffage pouvant s'emboîter dans le cylindre.

Remarque. — Lohff et Raether [33], [34] ont utilisé un montage différent pour étudier les échantillons métalliques sous vide : les exoélectrons sont recueillis par un photomultiplicateur à la sortie duquel se trouve un amplificateur suivi d'un système de comptage.

2° **Enregistrement photographique.** — L'enregistrement photographique est basé sur l'effet Russel. Lorsqu'un métal récemment poli est en contact avec de la vapeur d'eau et de l'oxygène (cas de l'air ambiant) les électrons quittant la surface (effet Kramer) provoquent la formation de peroxyde d'hydrogène qui réagit sur la plaque photographique posée sur le métal.

Les plaques utilisées par les chercheurs sont des plaques « Ilford Q 3 » [8], [13], [14] ou des plaques « Schumann » [2], [12]. Les photographies obtenues permettent de déterminer la position des zones très émissives et d'évaluer la densité des centres émetteurs.

Remarque. — Kramer [26] a imaginé un montage qui réduit considérablement le temps de pose (habituellement, on pose pendant plusieurs jours). Il déplace son échantillon poli devant le petit diaphragme de son compteur « cloche ». Chaque fois que le compteur est traversé par des électrons, il allume une petite lampe à décharge, dont l'image se forme sur une plaque photographique ; cette plaque suit fidèlement les déplacements de l'échantillon. Ce montage donne des photographies en noir et blanc. La qualité de cette « amplification optique » dépend de la finesse du diaphragme.

CHAPITRE II

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'émission des exo et des photoélectrons a été étudiée en détail par de nombreux auteurs (voir références) qui ont obtenu des résultats concordants mais en ont donné des interprétations différentes.

Nous mentionnerons tout d'abord les expériences de Tanaka [48], Haxel, Houtermans et Seeger [17], et Lintner et Schmidt [32] qui ont montré que les surfaces polies ou irradiées donnent lieu à une émission d'électrons et non à une émission de photons. Haxel Houtermans et Seeger ont placé une grille devant l'échantillon traité, celui-ci étant porté à un potentiel positif par rapport à la grille. Ils ont constaté que l'émission était entièrement arrêtée pour 10 V.

Cette expérience permet de conclure : 1) que l'on a bien à faire à des particules négatives ; 2) que ces particules quittent le métal avec une vitesse inférieure à 10 V.

Une mesure précise de la vitesse a été impossible avec cet appareillage car le champ créé par le filament pénétrait dans l'espace échantillon-grille. Lintner et Schmidt ont utilisé un montage différent : ils ont accéléré les particules sous 30 kV et leur ont fait traverser un écran de 1 mg/cm², derrière lequel était placé le compteur. Seuls des électrons de 30 kV — et non des ions — peuvent traverser un tel écran. Cette manipulation confirme que les particules émises par les métaux récemment polis sont bien des électrons. Il serait cependant intéressant de préciser si l'émission spontanée des métaux ne contient pas aussi des ions négatifs (par exemple des ions O_2^-).

1° **Résultats des expériences avec le compteur Geiger-Müller.** — 1) Variation en fonction du temps. — a) *Cas des métaux.* — L'émission des exoélectrons décroît suivant une loi hyperbolique $I = \frac{A}{t}$, tout au moins à partir d'un certain temps. Le produit $I \times t$ est donc constant. Dans le cas de la figure 7*a* nous avons $It \# 6.10^3$ coups cm^{-2}.

La loi hyperbolique n'est pas toujours vérifiée : en particulier, dans le cas des métaux alcalins et alcalino-terreux, il faut admettre une loi plus générale $I = A.t^{-a}$ (*fig.* 3) avec a supérieur à 1 pour Na, Ca,

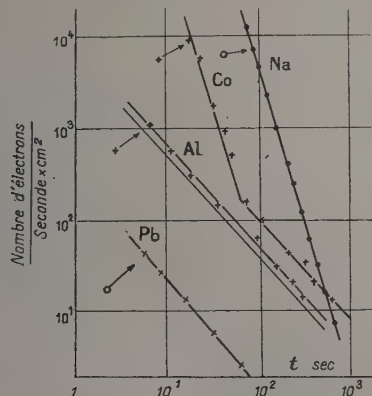


FIG. 3. — (D'après Lohff et Raether [34]).
Émission de quelques métaux de différents groupes de la classification périodique, après passage à la brosse d'acier. En haut, au milieu, lire Ca au lieu de Co.

et a inférieur à 1 pour Be [33], [34]. Quelquefois il faut admettre une loi plus compliquée.

En ce qui concerne les photoélectrons, l'émission décroît suivant une loi plus complexe dépendant de la longueur d'onde (*fig.* 4). Cette émission apparaît pour

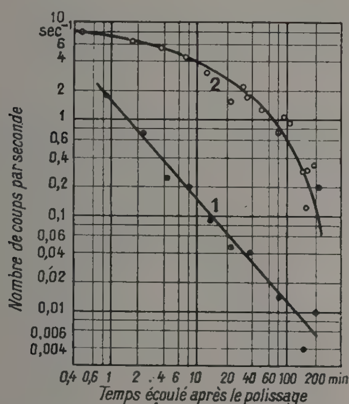


FIG. 4. — (D'après Kramer [25]).
Décroissance des exoélectrons (*fig.* 1) et des photoélectrons (*fig.* 2) pour le platine poli à l'émeri.

des longueurs d'ondes supérieures à celle du seuil : Grunberg [14] trouve que le seuil du zinc se déplace de 3 000 Å à 5 000 Å après un polissage.

b) *Cas des non-métaux.* — Les principales études ont été faites par Kramer [23], [25]. La courbe de décroissance de l'émission est encore une droite (en échelle log). Elle répond à la formule générale $I = B.t^{-b}$ (*fig.* 5 et 6).

Remarque. — Dans le cas des corps non métalliques, il est préférable de traiter les échantillons avec des rayons X.

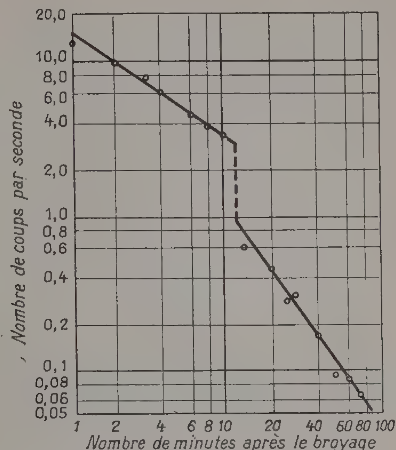


FIG. 5. — (D'après Kramer [23]).
Courbe de décroissance pour le quartz : après 10 minutes le quartz a été porté à 55 °C en dehors du compteur à pointe ; puis étudié à nouveau lors de son refroidissement.

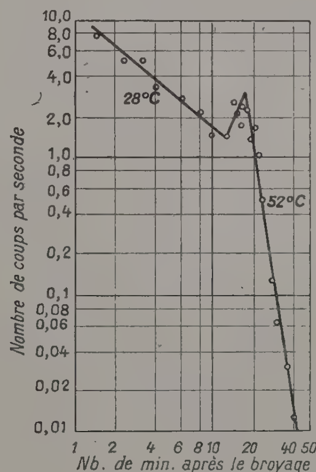


FIG. 6. — (D'après Kramer [23]).
Courbe de décroissance pour le quartz : le quartz a été maintenu pendant 10 minutes à 26 °C, puis porté à 52 °C dans le compteur à pointe.

2) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Lorsqu'on élève progressivement la température de l'échantillon, on constate que l'émission passe par plusieurs maxima avant de s'annuler. Un nouveau traitement et un nouveau chauffage renouvellent l'émission et donnent une courbe sensiblement identique. Cette possibilité de régénérer l'échantillon disparaît cependant après quelques opérations.

Les corps métalliques et non métalliques se comportent sensiblement de la même manière (*fig.* 7*b* et 8).

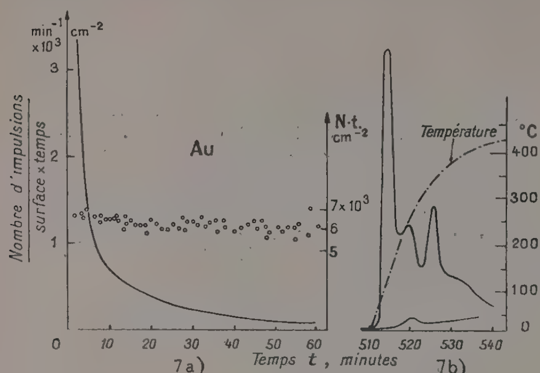


Fig. 7. — (D'après Haxel, Houtermans et Seeger [17]).

7*a*) Décroissance dans le temps de l'émission électronique d'un échantillon d'or. Pour $t = 0$, celui-ci a été passé à l'émeri.

La courbe continue indique le cours de l'émission électronique. Les cercles donnent le produit de l'émission par le temps.

7*b*) Dépendance envers la température de l'émission électronique, lors d'une élévation continue de la température.

La courbe en tirets indique l'élévation de la température (l'échelle se trouve à l'extrême droite de la figure). La courbe en traits pleins indique le courant émis en fonction du temps et par conséquent en fonction de la température.

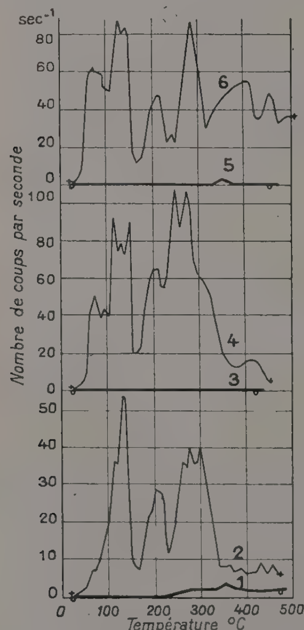


Fig. 8. — (D'après Kramer [25]).

Émission exoélectronique du gypse en fonction de la température.

1. et 2. Gypse revenu à 640 °C ; 3. et 4. Gypse revenu à 940 °C ; 5. et 6. Gypse revenu à 1 240 °C ; 1, 3, 5. Sans irradiation ; 2, 4, 6. Avec irradiation aux rayons X.

L'allure des courbes obtenues est différente suivant que l'élévation de température a été faite progressivement ou par palier, et dans ce dernier cas, suivant l'importance des « sauts » de température (*fig.* 9).

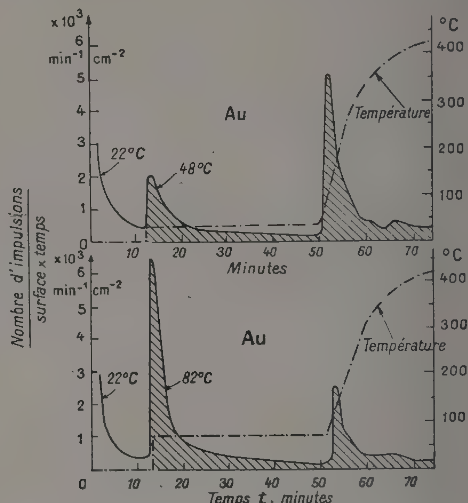


Fig. 9. — (D'après Haxel, Houtermans et Seeger [17]).

Émission électronique d'un échantillon d'or passé à l'émeri, pour un saut brusque de la température.

Douze minutes après le polissage, on a brutalement élevé la température, puis on l'a maintenue constante. Cinquante minutes après, on l'a élevé progressivement.

La surface utilisée mesurait 10 cm².

L'aire hachurée est sensiblement constante dans les 2 cas de la figure 9. Ce résultat est valable pour tous les corps.

3) Influence des traitements. — La valeur absolue de l'émission et les hauteurs relatives des maxima en fonction de la température dépendent d'une manière très marquée des traitements subis par l'échantillon. Cependant l'allure de la décroissance et la position des maxima demeurent sensiblement identiques.

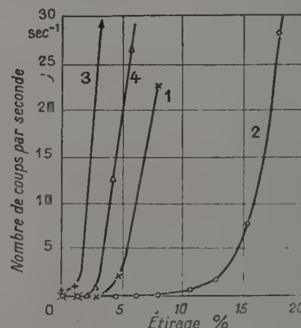


Fig. 10. — (D'après Kramer [25]).

Émission photoélectronique de l'aluminium étiré.

1. Al sans préparation, sans filtre ; 2. Al sans préparation, avec filtre GG 13 ; 3. Al attaqué à la soude caustique et à l'acide fluorhydrique, sans filtre. 4. Al attaqué à la soude caustique et à l'acide fluorhydrique, avec filtre GG 13.

a) *Influence d'une déformation.* — Kramer [25] a étudié l'influence de l'étirage sur l'émission. La figure 10 montre que l'émission des photoélectrons croît très vite avec l'étirage.

On constate aussi que plus l'étirage est grand, plus l'émission photoélectrique décroît rapidement (*fig.* 11).

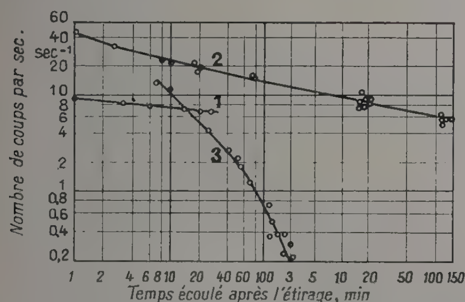


Fig. 11. — (D'après Kramer [25]).
Décroissance des photoélectrons, après étirage de l'aluminium.
1. Étirage à 1 %, sans filtre ; 2. Étirage à 2,5 %, sans filtre ; 3. Étirage à 3 %, avec filtre GG 13.

b) *Influence du polissage.* — Nous retiendrons les observations de Haxel, Houtermans et Seeger [17] qui ont constaté que la valeur du produit *It* (voir plus haut) dépend d'une part de la taille des grains d'émeri et d'autre part de la durée du polissage. Plus l'émeri est fin, plus l'émission est importante. Haxel, Houtermans et Seeger polissaient habituellement avec de l'émeri de 0,1 mm, pendant 30 secondes (saturation atteinte dans le cas du plomb). Ils ont dressé une liste des métaux suivant l'importance de l'émission après un polissage à l'émeri fin : Pb, In, Al, Au, Cu, Mo, Sn, Fe, alliage de Wood, graphite.

c) *Influence de l'irradiation.* — L'irradiation est un traitement beaucoup plus souple que le polissage. On peut, comme l'a fait Kramer, [25] irradier par endroits l'échantillon : on constate que les zones très irradiées

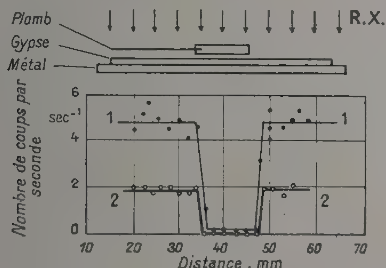


Fig. 12. — (D'après Kramer [25]).
Exploration par les exoélectrons, d'une lamelle de gypse, irradiée 10 minutes aux rayons X, distance 10 cm.
1. Aussitôt après le rayonnement ; 2. Cinq jours après. Ouverture de la fenêtre : 2 × 5 mm².

sont les plus émissives. Les courbes de la figure 12 (exoélectrons) et 13 (photoélectrons) ont été obtenues en déplaçant l'échantillon devant le diaphragme 2 × 5 mm² du compteur. On constate aussi que l'émission est beaucoup plus importante quand la longueur d'onde de l'éclairement est plus courte. Les courbes obtenues par Seeger [44], [45] illustrent ce

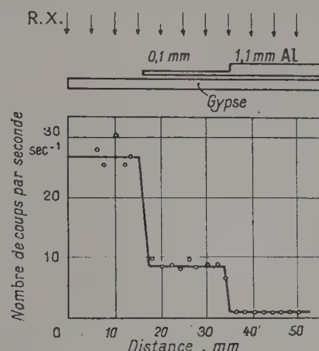


Fig. 13. — (D'après Kramer [25]).
Exploration par photoélectrons d'une lamelle de gypse, irradiée 30 secondes aux rayons X, distance 96 cm. Ouverture de la fenêtre : 2 × 5 mm².

phénomène (*fig.* 14). On remarquera que les maxima correspondent toujours aux mêmes valeurs de la température.

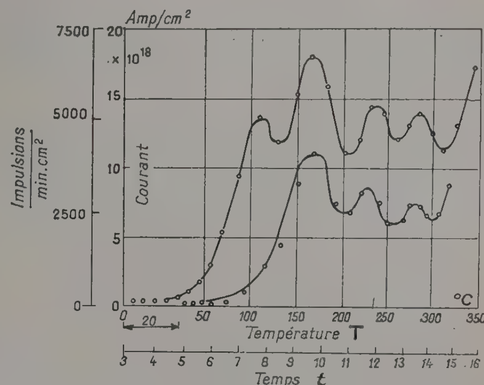


Fig. 14. — (D'après Seeger [44]).
Post-courant d'un échantillon de molybdène après irradiation par U. V. (courbe supérieure) ; après irradiation par lumière visible (courbe inférieure) ($t = 0$ fin de l'irradiation).

d) *Influence d'un revenu.* — Un traitement thermique, un revenu, modifient l'émission mais cependant sans déplacer la position des maxima (*fig.* 8). Sur la figure 15, nous voyons que l'émission du gypse, traité pendant 3 heures à 1 240 °C décroît très lentement ; par contre l'émission au temps $t = 0$ est beaucoup plus faible que dans le cas du gypse non traité.

e) *Cas d'un traitement par bombardement corpusculaire.* — Haxel, Houtermans et Seeger [17] ont étudié l'exoémission après une décharge gazeuse (0,1 mm Hg, 1 à 2 sec, $0{,}5.10^{-4}$ A). Les courbes obtenues ont sensiblement la même allure que dans le cas d'un traitement mécanique ou d'une irradiation. Il est intéressant de remarquer que les intensités sont à présent 10 à 100 fois plus grandes que dans le cas

du polissage et qu'une décharge dans l'hydrogène donne des émissions très importantes.

Les résultats que nous venons d'exposer montrent à quel point l'émission des exo et des photoélectrons dépend des conditions dans lesquelles elle est produite.

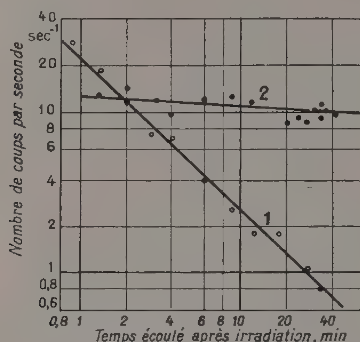


Fig. 15. — (D'après Kramer [25]).
Gypse irradié aux rayons X. Décroissance des exoélectrons.
1. Sans préparation ; 2. Gypse revenu pendant 3 heures à 1 240 °C.

4) Cas particuliers d'exoémission. — On peut observer également une émission d'exoélectrons après une attaque chimique ou pendant un changement de phase (solidification).

a) Après avoir attaqué un échantillon d'Al polycristallin avec le mélange HF + HCl dilué à 5 %, Bruna, Lintner, Müller et Schmidt [8] ont pu obtenir une émission d'exoélectrons (*fig.* 16) qui suit les lois

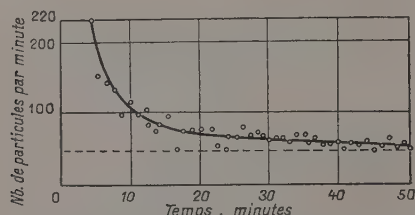


Fig. 16. — (D'après Bruna, Lintner, Müller et Schmidt [8]).
Émission électronique d'un échantillon d'Al attaqué par HF + HCl dilués.

expérimentales que nous avons énoncées (décroissance suivant une loi hyperbolique, maxima en fonction de la température). Cette méthode particulière de production d'exoélectrons semble apporter une confirmation à la théorie de Haxel, Houtermans et Seeger.

b) Au cours d'une transformation allotropique [22], [32] — passage du chrome h. c. au chrome c. c. — ou au cours d'une solidification [8], [32], on observe également une émission d'exoélectrons. Bruna, Lintner, Müller et Schmidt ont réalisé un montage spécial pour l'étude du mercure (*fig.* 17) ; ils ont constaté que, au moment de la solidification, le mercure et l'alliage de Wood donnent lieu à une forte émission d'exo-

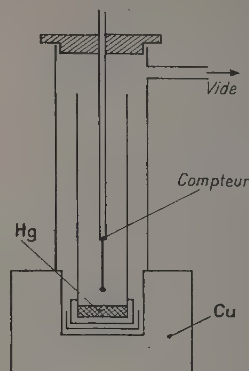


Fig. 17. — (D'après Bruna, Lintner, Müller et Schmidt [8]).
Appareillage d'essai pour la mesure de l'émission exoélectrique lors de la solidification du mercure.

électrons (*fig.* 18). Mais dans le cas inverse — passage de la phase solide à la phase liquide — aucune émission particulière n'est observée.

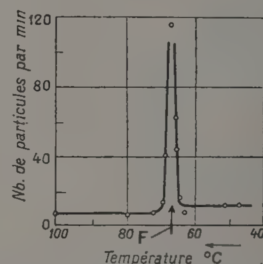


Fig. 18. — (D'après Bruna, Lintner, Müller et Schmidt [8]).
Électroémission de l'alliage de Wood, lors de sa solidification.

2° **Étude de l'effet Russel.** — Les exoélectrons ont des énergies beaucoup trop faibles pour impressionner directement une plaque photographique (vitesse d'émission inférieure à 10 volts). En réalité le noircissement des plaques provient de l'action du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 produit après la sortie des exoélectrons. On a (d'après [15]).


$$e + H_2O \rightarrow H_2O. \rightarrow H. + (:OH)^-$$

$$H. + O_2 \rightarrow HO_2.$$

$$HO_2. + H_2O \rightarrow H_2O_2 + .OH$$

$$e + .OH \rightarrow (:OH)^-.$$

La formation d'une image photographique est par conséquent liée à la présence de vapeur d'eau et d'oxygène : Grunberg et Wright [13] et Becker et Wolff [2] ont montré que la formation d'une image photographique (par contact) est impossible dans le vide.

Les études de Grunberg et Wright ont porté sur des films métalliques vaporisés sous vide. Ils ont mesuré

la densité de l'image en fonction de la pression d'air (avec 1,8 % de vapeur d'eau). Grunberg [15] a étudié également la formation du peroxyde d'hydrogène dans l'eau.

CHAPITRE III

ASPECT THÉORIQUE

L'émission exoélectronique est interprétée sur des bases différentes par Kramer ; par Haxel, Houtermans et Seeger ; et par Nassenstein. La théorie de Nassenstein couvre un plus grand nombre de phénomènes et permet en particulier d'expliquer correctement l'exoémission des corps non métalliques et l'émission des métaux après une irradiation.

1° **Théorie de Kramer** [21 à 29]. — Pendant un travail mécanique, la structure superficielle du métal est perturbée et Kramer pense qu'il y a apparition d'un état particulier du métal qu'il a appelé « non-métallique ». Le passage de l'état « non-métallique » à l'état métallique normal, la recristallisation superficielle, libèrent de l'énergie qui sert à extraire les électrons. Dans le cas de l'émission après un traitement par rayons X ou par bombardement électronique, on admet que l'énergie est fournie par le passage des particules dans la matière (voir par exemple [46]).

2° **Théorie de Haxel, Houtermans et Seeger** [17]. — Haxel, Houtermans et Seeger ont fait remarquer que le changement de phase de la théorie précédente implique la libération d'une énergie anormalement élevée. Ils ont pensé au contraire que l'énergie provenait d'une réaction chimique à la surface du métal, en l'occurrence une oxydation. Le polissage ou la décharge gazeuse élimine la couche d'oxyde par endroits. Quand un atome d'oxygène se réunit à nouveau avec un atome métallique, une certaine quantité d'énergie est libérée et sert à extraire un électron. En chaque point où la pellicule d'oxyde a été enlevée par un traitement mécanique, apparaît ainsi un centre émetteur.

Une énergie d'activation est nécessaire pour amorcer la réaction d'oxydation. Cette énergie est apportée par l'agitation thermique des atomes considérés ou par un chauffage (apparition des maxima de l'émission qui correspondent aux différentes valeurs de l'énergie d'activation). Les calculs conduisent à des énergies d'activation en accord avec l'expérience et montrent aussi que la densité des centres émetteurs a pour valeur $10^6/\text{cm}^2$ — donc environ un atome superficiel sur 10^9 est un centre émetteur.

Les expériences de Seeger et de Lohff et Raether semblent confirmer cette théorie. Seeger [45] a étudié l'émission exoélectrique du tungstène après un bombardement électronique (50 μA/0,1 cm² ; 1 000 V) ; il a observé que l'on pouvait renouveler l'émission d'un échantillon épuisé en le réoxydant. Lohff et Raether [33], [34] ont trouvé que plus les métaux sont oxydables, plus ils émettent : dans un vide de 2.10^{-5} Torr., Al, Mg, Pb, Na, Ca (*fig.* 7) émettent. Mais il n'en est pas de même pour Fe, Ni, Au, Ag, Pt ; pour ces derniers métaux, il faut augmenter la pression partielle d'oxygène pour obtenir une émission. L'exoémission semble donc provenir d'une réaction d'oxydation.

La théorie de Haxel, Houtermans et Seeger est cependant incomplète car elle ne permet pas d'interpréter l'émission des exoélectrons après une irradiation X ou U. V. (à moins d'admettre que le rayonnement « arrache » des atomes d'oxygène).

3° **Théorie de Nassenstein** [38]. — Nassenstein interprète l'émission des exoélectrons d'une manière totalement différente. Il fait appel à la théorie des centres F [36] et de la phosphorescence [40], et compare en particulier la décroissance de l'exoémission à la décroissance de la phosphorescence. Ce parallélisme entre l'exoémission et la phosphorescence avait déjà été souligné par Kramer [27].

L'hypothèse fondamentale de cette théorie est la suivante : les impuretés et les défauts du réseau créent des niveaux énergétiques relativement élevés. Ces niveaux (ou pièges), sur lesquels l'électron n'est pas libre, sont remplis par une irradiation ou par un travail mécanique [30], [39]. En certains points (ou centres) de la surface le travail de sortie Φ est abaissé et prend une valeur plus faible ε ; l'électron a donc une probabilité plus grande de s'évader. Deux cas peuvent se présenter alors :

a) A la température ambiante, l'agitation thermique communique à l'électron suffisamment d'énergie pour qu'il puisse franchir « spontanément » la hauteur du potentiel ε. En ce cas apparaît l'émission exoélectrique.

b) La hauteur ε reste malgré tout importante et il faut chauffer légèrement l'échantillon pour obtenir une émission.

En ce qui concerne l'émission photoélectrique, nous voyons que le seuil est à présent décalé vers les grandes longueurs d'onde :

$$\lambda_\varepsilon = \frac{12\,400}{\varepsilon} > \lambda_\Phi = \frac{12\,400}{\Phi}.$$

L'émission est nulle quand tous les centres sont épuisés. Une nouvelle irradiation ou un nouveau chauffage pourra les remplir à nouveau. Cette possibilité de renouveler l'émission disparaît après quelques opérations quand les défauts du réseau ont disparu ou quand des couches absorbantes se sont formées à la surface de l'échantillon.

Décroissance en fonction du temps. — Nassenstein étudie en détail l'émission exoélectronique des corps métalliques et non métalliques en tenant compte de la distribution énergétique des centres émetteurs. Soit : J le nombre d'électrons émis par seconde ; ε le niveau énergétique d'un centre en eV ; t le temps en secondes ; T la température absolue ; k la constante de Boltzmann.

L'électron a une certaine probabilité de franchir la hauteur de potentiel ε : cette probabilité est donnée par la formule $p = s \exp\left(\frac{-\varepsilon}{KT}\right)$ avec $s \# 10^{+8}$ sec⁻¹. Voir [36].

Il est alors nécessaire de faire une hypothèse sur

le spectre de distribution énergétique et Nassenstein distingue quatre cas :

1) *Spectre de valeurs discrètes* : Soit n le nombre d'électrons dans les centres de niveau ε, et seulement ε, et soit n_0 le nombre au temps $t = 0$. On obtient alors :

$$J = -\eta \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = \eta n_0 s\, \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT} . \exp\left[-st\, \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\right]$$

ou encore

$$J = J_0 \exp\left[-st\, \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\right].$$

Si les électrons proviennent directement des centres, $\eta = 1$ et n_0 est égal au nombre de centres se trouvant suffisamment près de la surface pour permettre à leurs électrons d'abandonner directement le cristal. Mais si les électrons passent tout d'abord dans la bande de conduction, il faut faire intervenir des processus de « retrapping » et ce cas se rattache à la théorie des cathodes à oxyde [18]. On suppose ici $\eta = 1$ et l'on a alors la figure 19.

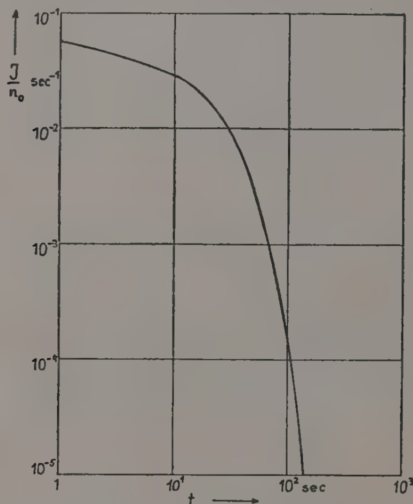


Fig. 19. — (D'après Nassenstein [38]).
Décroissance de l'émission pour une seule valeur discrète du spectre énergétique des centres :
$\varepsilon = 0{,}55$ eV $\quad T = 300$ °K.

Au lieu d'une seule valeur discrète ε, on peut en avoir plusieurs. On obtient alors la figure 20 que l'on comparera à la courbe expérimentale de la figure 21.

2) *Spectre uniforme* : Soit N_ε le nombre de centres au temps $t = 0$, de niveau énergétique compris entre ε et $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$. On obtient alors :

$$J = \int_0^\infty N_\varepsilon\, s\, \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT} \exp\left[-st . \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\right] \mathrm{d}\varepsilon.$$

N_ε étant constant dans tout le domaine de variation de ε, on obtient :

$$J = N_\varepsilon . (kT/t) . (1 - \mathrm{e}^{-st}).$$

Pour $t > 10^{-7}$ sec, cette expression devient pratiquement

$$J = \frac{N_\varepsilon\, kT}{t}$$

et l'on obtient la loi souvent observée en t^{-1}

3) *Spectre exponentiel* : On a :

$$N_\varepsilon = A\, \mathrm{e}^{-\alpha\varepsilon}$$

$$J = \int_0^\infty A . s . \exp\left[-st\, \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\right] . \exp\left[-\varepsilon/kT - \alpha\varepsilon\right] \mathrm{d}\varepsilon.$$

L'intégration donne

$$J \sim f(s_1\, kT) . Bt^{-(\alpha kT + 1)}$$

c'est-à-dire on obtient la loi en t^{-a} avec

$$a = \alpha kT + 1.$$

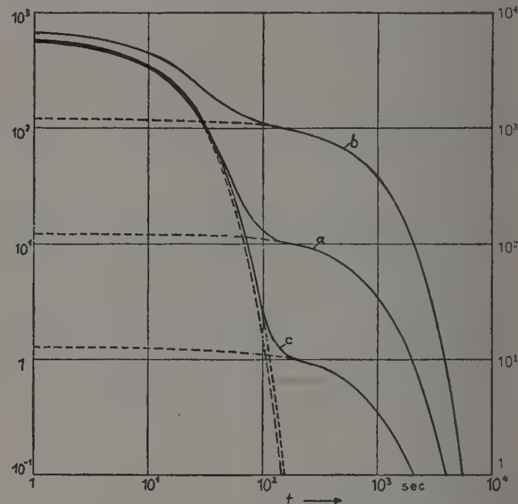


Fig. 20. — (D'après Nassenstein [38]).
Décroissance de l'émission à 300 °K, pour deux valeurs discrètes du spectre : $\varepsilon_1 = 0{,}55$ eV $\quad \varepsilon_2 = 0{,}65$ eV.
Courbe a : $n_1 = n_2 = 10^4$ (ordonnée de gauche).
Courbe b : $n_1 = 10^4$, $n_2 = 10^5$ (ordonnée de gauche).
Courbe c : $n_1 = 10^5$, $n_2 = 10^4$ (ordonnée de droite).
Ordonnée : Nombre d'électrons émis par seconde.

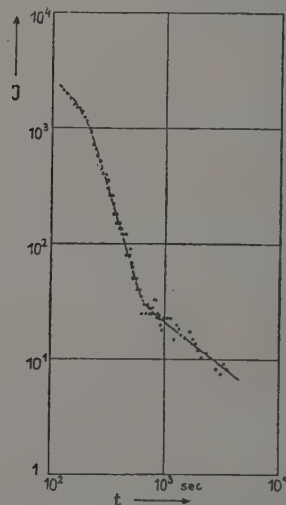


Fig. 21. — (D'après Nassenstein [38]).
Électroémission de SO_4K_2 après concassage du cristal.
Ordonnée J : Nombre d'électrons émis pour 5 secondes.
Abscisse : Temps t après le broyage.

4) *Spectre en créneaux.* On a alors :

$$J = N_\varepsilon \cdot \frac{kT}{t} \cdot \left\{ \exp\left[- st\, e^{-\varepsilon_2/kT}\right] - \exp\left[- st\, e^{-\varepsilon_1/kT}\right] \right\}$$

puisque N_ε = constante pour $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$

$N_\varepsilon = 0$ pour $\varepsilon < \varepsilon_1$ et pour $\varepsilon > \varepsilon_2$.

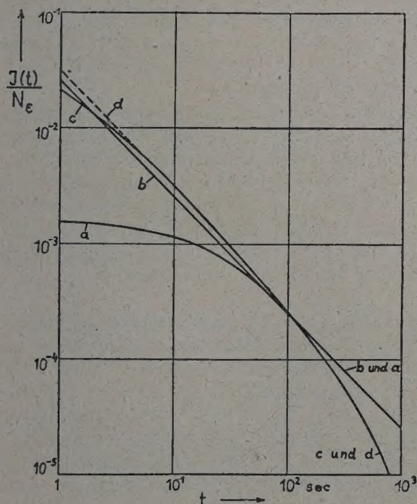


Fig. 22. — (D'après Nassenstein [38]).
Décroissance de l'émission pour les répartitions énergétiques suivantes :
N_ε = constante pour $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$; $N_\varepsilon = 0$ pour $\varepsilon < \varepsilon_1$ et pour $\varepsilon > \varepsilon_2$.
Courbe *a* : $\varepsilon_1 = 0{,}55$ eV, $\varepsilon_2 = 0{,}75$ eV, $T = 300$ °K.
Courbe *b* : $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 > 0{,}4$ eV, $T = 300$ °K.
Courbe *c* : $\varepsilon_1 = 0{,}55$ eV, $\varepsilon_2 = 0{,}75$ eV, $T = 350$ °K.
Courbe *d* : $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 > 0{,}4$ eV, $T = 350$ °K.

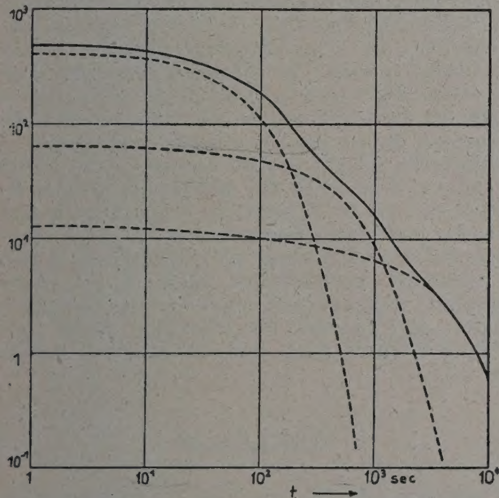


Fig. 23. — (D'après Nassenstein [38]).
Décroissance de l'émission pour les distributions énergétiques suivantes :
$N_\varepsilon = 1{,}6 \cdot 10^6$ (eV)$^{-1}$ pour $0{,}58 < \varepsilon < 0{,}60$ eV
$0{,}36 < \varepsilon < 0{,}65$ eV
$0{,}68 < \varepsilon < 0{,}70$ eV
$T = 300$ °K
Ordonnée : Nombre d'électrons émis par seconde.

L'allure des courbes dépend très fortement de ε_2 et ε_1 comme l'indique la figure 22. Remarquons également l'influence de la température. On a supposé au début l'existence d'un seul créneau, mais on peut en considérer plusieurs, comme dans les figures 23, 24, 25. Nous voyons combien l'allure des courbes dépend de la répartition de l'énergie, ce qui permet la recherche d'une « structure fine ».

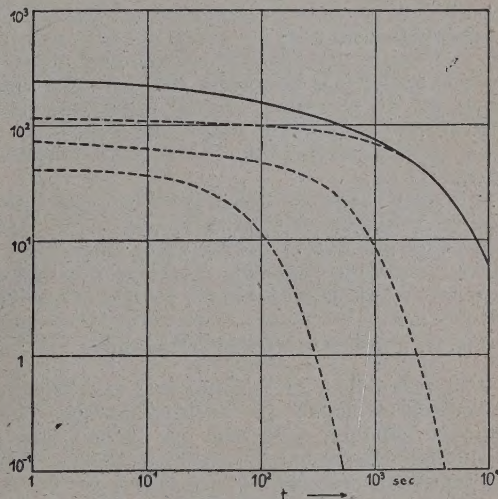


Fig. 24. — (D'après Nassenstein [38]).
Décroissance de l'émission à 300 °K pour le cas :
$N_\varepsilon = 1{,}6 \cdot 10^5$ (eV)$^{-1}$ pour $0{,}58 < \varepsilon < 0{,}60$ eV.
$N_\varepsilon = 1{,}6 \cdot 10^6$ (eV)$^{-1}$ pour $0{,}63 < \varepsilon < 0{,}65$ eV.
$N_\varepsilon = 1{,}6 \cdot 10^7$ (eV)$^{-1}$ pour $0{,}68 < \varepsilon < 0{,}70$ eV.
Ordonnée : Nombre d'électrons émis par seconde.

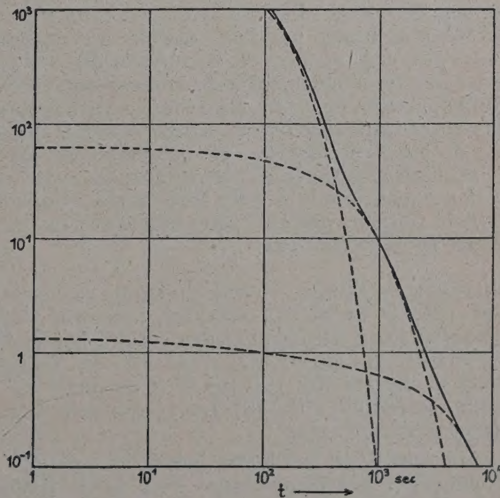


Fig. 25. — (D'après Nassenstein [38]).
Décroissance de l'émission à 300 °K pourle cas :
$N_\varepsilon = 1{,}6 \cdot 10^7$ (eV)$^{-1}$ pour $0{,}58 < \varepsilon < 0{,}60$ eV.
$N_\varepsilon = 1{,}6 \cdot 10^6$ (eV)$^{-1}$ pour $0{,}63 < \varepsilon < 0{,}65$ eV.
$N_\varepsilon = 1{,}6 \cdot 10^5$ (eV)$^{-1}$ pour $0{,}68 < \varepsilon < 0{,}70$ eV.
Ordonnée : Nombre d'électrons émis par seconde.

Émission en fonction de la température. — Nassenstein suit ici Randall et Wilkins [40]. Soit β la vitesse de l'élévation de température : $dT = \beta dt$.

On a alors, en supposant une seule valeur discrète ε du niveau énergétique :

$$J = n_0\, \eta(T).\exp\left[-\int_0^T \frac{1}{\beta}.s.e^{-\varepsilon/kT}\, dT\right].s.e^{-\varepsilon/kT}.$$

Lors d'une élévation de température, l'émission croît exponentiellement dans un certain domaine de température, fonction de ε, atteint un maximum, décroît et s'annule quand tous les centres sont vides. La température T_m du maximum dépend étroitement de la vitesse β. Pour β voisin de 1° par seconde on a : $\varepsilon_T \sim 25\ kT_m$ c'est-à-dire 50 °K correspondent à environ 0,1 eV.

Si la distribution des pièges est plus compliquée, il apparaît plusieurs maxima. L'analyse de la courbe donne donc directement la répartition énergétique des centres actifs pour l'émission. Toutefois il ne faut pas s'attendre à une concordance des énergies d'activation optiques ε_0 avec les énergies d'activation thermique ε_T, du fait du principe de Franck-Condon [36].

Vérification de la théorie de Nassenstein. — Nassenstein reconnaît que les considérations mathématiques indiquées plus haut ne doivent pas être considérées comme une preuve de la théorie. Mais il fait remarquer que les théories basées sur un changement de phase ou sur une réaction chimique superficielle peuvent très difficilement interpréter certains faits expérimentaux, en particulier pour les corps non métalliques (²).

On a déjà vu par exemple le décalage du seuil photoélectrique. Kramer [25] a également observé le phénomène suivant : après l'excitation optique d'un corps non métallique, les maxima de l'émission par chauffage de l'échantillon ont lieu à des températures d'autant plus basses que l'on emploie des longueurs d'ondes plus courtes. Ceci est compréhensible car plus courtes sont les longueurs d'ondes, plus grands sont les quanta d'énergie, donc plus élevés les niveaux occupés, et par conséquent plus basses les températures susceptibles de vider ces niveaux. On comprend également cet autre fait expérimental : les substances ayant une émission exoélectronique à la température ambiante possèdent toujours une émission photoélectrique, mais l'inverse ne se produit pas.

Travaux de Bohun. — Dans quelques cas on peut même obtenir la preuve expérimentale que l'exoémission est liée d'une façon fondamentale à la présence de centres F. Il faut ici se tourner vers les travaux récents de Bohun [3], [4], [6] en particulier sur le chlorure de sodium NaCl [5]. Les résultats de Bohun peuvent se résumer ainsi :

1) Un cristal de NaCl non coloré ne présente ni photoémission par illumination avec de la lumière visible, ni thermoémission.

2) Après coloration du cristal par irradiation aux rayons X, on obtient par chauffage de nombreux maxima ; par illumination on obtient aussi une photoémission.

3) Dès que le cristal change de couleur du fait du chauffage ou de l'illumination, l'émission disparaît et n'apparaît plus même par réchauffement. Cet effet peut se répéter à volonté.

Bohun a poursuivi ces recherches ; son dernier travail s'est effectué sur le cuivre [7]. Il faut remarquer qu'il tient Cu_2O et CuO comme cause des pièges responsables de l'émission.

Nassenstein a retrouvé les résultats de Bohun sur le chlorure de sodium NaCl. Des travaux encore plus récents de Seeger [45] parlent en faveur de la théorie des niveaux. D'autres résultats parus au même moment et dus à Lohff et Raether [33] sont interprétés par ces auteurs dans le cadre de la théorie chimique. Mais ils peuvent, d'après Nassenstein, s'interpréter également par la théorie des niveaux énergétiques.

Précisions sur le mécanisme d'émission. — Bohun suppose que l'émission est due à des chocs de seconde espèce entre des excitons et des centres F excités thermiquement, chocs ayant lieu à la surface du cristal. Cette hypothèse semble étayée par des travaux théoriques non publiés dus à Ansbacher [43] ; d'après ce dernier, lors d'un choc inélastique entre un électron excité provenant d'un défaut et un électron de conduction, l'énergie d'excitation peut se communiquer à l'électron de conduction sous forme d'énergie cinétique, tandis que l'électron provenant du défaut retourne à l'état fondamental.

D'autres recherches sont nécessaires, en particulier il serait intéressant d'entreprendre des recherches parallèles avec d'autres méthodes, par exemple des mesures de phosphorescence et de conductibilité. Un premier travail dans cette direction a été publié par Lepper [31] sur le phosphore, où il étudie simultanément l'émission d'électrons et l'émission de lumière, en particulier lors d'un chauffage. Lepper admet le mécanisme suivant : les électrons sont tout d'abord élevés des pièges jusqu'à la bande de conduction. Une partie des électrons, se trouvant dans le voisinage de la surface, diffuse dans une bande superficielle, d'où les électrons sortent par un nouvel apport d'énergie thermique. Si la sortie des électrons se produit directement en sautant la bande de conduction, le travail de sortie joue alors nécessairement un grand rôle : ne peuvent alors émettre que les cristaux dont le travail de sortie est suffisamment faible. Il est toutefois intéressant de noter que Bohun a trouvé de nombreux maxima de l'émission par chauffage même pour le chlorure d'argent AgCl, dont le travail de sortie est égal à 3,5 eV.

CONCLUSION

L'émission retardée lumineuse et l'émission retardée électronique présentent de nombreuses analogies : non seulement ces émissions obéissent aux mêmes lois (décroissance en fonction du temps, influence de la température), mais encore sont provoquées par les mêmes traitements.

Ce parallélisme entre l'exoémission et la phosphorescence [27] parle en faveur de la théorie « élec-

(²) Pour les métaux, la formation d'une couche d'oxyde ne semble pas incompatible avec la théorie de Nassenstein.

tronique » de Nassenstein, beaucoup plus générale que la théorie « chimique » de Haxel, Houtermans et Seeger.

La théorie de Nassenstein en effet s'applique indifféremment aux métaux ou aux corps non métalliques, explique facilement certains phénomènes et permet une recherche de la structure fine de la distribution énergétique de la surface des corps solides.

Le domaine d'application de cette théorie pourrait d'ailleurs s'étendre, d'après Nassenstein, à la catalyse hétérogène et à la métallurgie des poudres [9], [16].

Remarquons enfin que cette méthode d'étude des corps solides, dont les travaux de Kramer sont à l'origine, permet d'étudier le grand nombre de matériaux qui ne sont pas phosphorescents.

Manuscrit reçu le 12 juillet 1956.

BIBLIOGRAPHIE

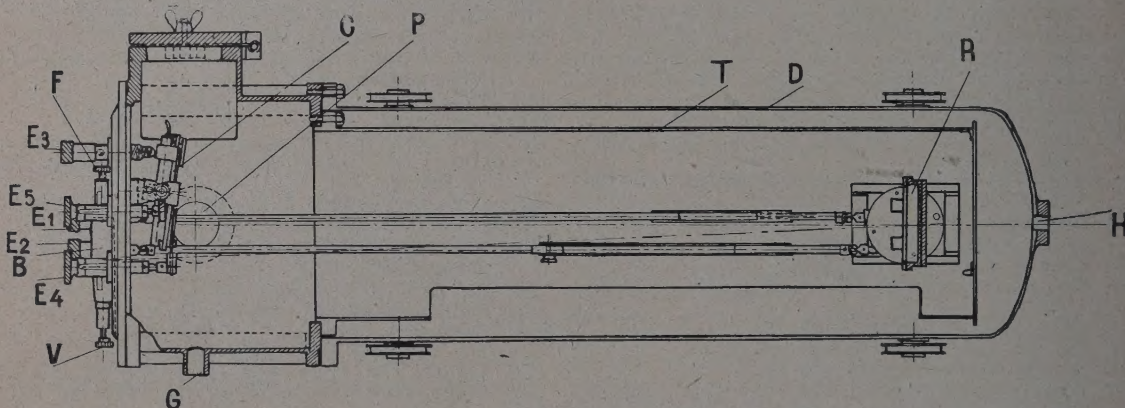
[1] Apker et Taft, *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 964-966.
[2] Becker et Wolff, *Z. Metall.*, 1954, **45**, 286.
[3] Bohun, *Czech. J. Phys.*, 1954, **4**, 88.
[4] Bohun, *Czech. J. Phys.*, 1954, **4**, 89-91.
[5] Bohun, *Czech. J. Phys.*, 1954, **4**, 91-93.
[6] Bohun, *Czech. J. Phys.*, 1954, **4**, 139-149.
[7] Bohun, *Czech. J. Phys.*, 1954, **4**, 608.
[8] Bruna, Lintner, Müller et Schmidt, *Z. Physik*, 1953, **136**, 605.
[9] Dowden, *J. Chem. Soc.*, 1950, **18**, 242-265.
[10] Edlinger et Müller, *Phys. Verh.*, 1954, **5**, 140.
[11] Fianda et Lange, *Z. Electrochem.*, 1951, **55**, 237.
[12] Grobrecht et Barsch, *Z. Physik*, 1952, **132**, 129.
[13] Grunberg et Wright, *Nature*, 1952, **170**, 456.
[14] Grunberg, *Nature*, 1953, **171**, 890.
[15] Grunberg, *Proc. Phys. Soc.*, 1953, **66** B, 153.
[16] Hauffe, Glang et Engell, *Z. Phys. Chem.*, 1952, **201**, 223-245.
[17] Haxel, Houtermans et Seeger, *Z. Physik*, 1951, **130**, 109.
[18] Hermann et Wagener, Die Oxydkathode II Partie, 155 (2e édition, Leipzig, 1950).
[19] Keenan, *Chem. Rev.*, 1920, **3**, 95.
[20] Kip, Kittel, Lévy et Portis, *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1066.
[21] Kramer, *Z. Physik*, 1948, **125**, 739.
[22] Kramer, *Der Metall. Göttingen*, 1950.
[23] Kramer, *Z. Physik*, 1950, **128**, 538.
[24] Kramer, *Z. Physik*, 1951, **129**, 34.
[25] Kramer, *Z. Physik*, 1952, **133**, 629.
[26] Kramer, *Z. Physik*, 1953, **135**, 251.
[27] Kramer, *Naturwiss.*, 1954, **41**, 160.
[28] Kramer, *Metalloberfläche*, 1955, **9**, n° 1, 1 A-6 A.
[29] Kramer, *Metalloberfläche*, 1955, **9**, n° 2, 28 A-31 A.
[30] Lénard, Schmidt et Tomaschek, *Handb. Exp. Phys.*, XXIII/2, 976.
[31] Lepper, *Z. Natursforsch.*, 1955, **10** *a*, 47-52.
[32] Lintner et Schmidt, *Z. Metall.*, 1954, **45**, 276.
[33] Lohff et Raether, *Naturwiss.*, 1955, **42**, 66.
[34] Lohff et Raether, *Z. Physik*, 1955, **142**, 310.
[35] Low et Naude, *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 571.
[36] Mott et Gurney, Electronic Processes in ionic crystals, Oxford, 1950.
[37] Nassenstein, *Naturwiss.*, 1954, **41**, 329.
[38] Nassenstein, *Z. Naturforsch.*, 1955, **10**, 944.
[39] Nyswander et Cohn, *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1257.
[40] Randall et Wilkins, *Proc. Roy. Soc.* Londres, 1945, A **184**, 366, 390.
[41] Russel, *Proc. Roy. Soc.* Londres, 1897, **61**, 424.
[42] Schaetti, *Z. ang. Math. Phys.*, 1953, **4**, 449.
[43] Schottky et Stöckmann, Halbleiterprobleme, Braunschweig, 1954, 80-106 et 239.
[44] Seeger, *Z. Physik*, 1953, **135**, 152.
[45] Seeger, *Naturwiss.*, 1955, **42**, 66.
[46] Seitz, *Disc. Faraday Soc.*, 1949, **5**, 271.
[47] Shaw, *J. Appl. Mech.*, 1948, **15**, 37.
[48] Tanaka, *Proc. Phys. Math. Soc.* Japon, 1940, **22**, 899.
[49] Wiedenbeck et Crane, *Phys. Rev.*, 1949, **75**. 1268.

LETTRE A LA RÉDACTION

SPECTROGRAPHE A VIDE ET RÉSEAU CONCAVE EN INCIDENCE NORMALE POUR L'ULTRAVIOLET LOINTAIN

Par Mme Simone Robin et M. Stéphane Robin,
Institut des Hautes Études de Dakar.

Ce spectrographe prévu pour un réseau Bausch et Lomb de 1 mètre de rayon de courbure et portant 1 200 traits au mm (1), a été dessiné en collaboration avec M. B. Vodar et le Laboratoire des Hautres Pressions de Bellevue et réalisé par les Établissements Beaudoin (Paris). Il bénéficie des perfectionnements techniques apportés à divers appareils de ce genre construits et mis au point au Laboratoire de Physique-Enseignement à la Sorbonne [1], [2], [3]. Il est entièrement réalisé en acier pour éviter toute porosité et utilise exclusivement des joints toriques pour les assemblages, fermetures et entrées de mouvement ; le problème de la recherche des fuites s'est trouvé, par suite, presque totalement éliminé et l'appareil a pu être mis en service en quelques jours.



La tête du spectrographe porte un orifice de pompage (P) le châssis (C), la fente et les entrées de mouvement (E) ; le porte-réseau (R) est fixé à l'intérieur d'un berceau fait d'un tube d'acier (T) fixé à la tête du spectrographe et sur lequel vient se placer une cloche horizontale (D) mobile sur rails ; cette disposition permet un accès facile à l'intérieur de l'appareil ; des tubulures (G et H) sont prévues pour l'installation des jauges de mesure du vide. Le réglage est assuré par rotation et translation du réseau (E_1, E_2) et par rotation du châssis (E_3) qui sont commandés de l'extérieur ainsi que le déplacement d'un cache (E_4) et un système de translation (E_5) du châssis pour la prise des spectres ; le châssis pour plaques 9 × 12 permet la prise de 24 spectres de 2 mm de largeur.

La fente réglable de l'extérieur (F) et la vanne à lumière (V) (étanche au vide dans les 2 sens) sont d'un type précédemment décrit [3] mais ils ont été réunis en un bloc (B) fixé à l'extérieur du spectrographe. Par suite de cette disposition, la fente se trouve à l'extérieur du cercle de Rowland mais on sait que, si la plaque est convenablement disposée (légèrement vers l'intérieur du cercle de Rowland), les qualités du spectre ne sont pratiquement pas diminuées en incidence normale [4]. Ce bloc, très facilement démontable, est d'ailleurs réversible, ce qui permet de placer la fente en arrière de la vanne à lumière (pour être plus proche du cercle de Rowland) ou en avant pour faciliter certains montages, notamment l'utilisation des sources sans fenêtres [2].

Ce spectrographe est actuellement équipé d'un groupe de pompage Edwards comprenant une pompe primaire à palettes 1S 50 et une pompe secondaire à huile F 203 ; ce groupe permet d'obtenir un vide inférieur à 10^{-4} mm de Hg en 15 minutes environ. Pour permettre son utilisation à des mesures d'absorption, il est équipé en outre d'un dispositif de tourelles classiques (cf. [1], [3]) renfermant 2 lentilles de fluorine qui focalisent la lumière de la source sur la fente après passage à travers l'absorbant ou 5 grilles d'étalonnage dont le déplacement est commandé de l'extérieur. Avec les lentilles de fluorine dont nous disposons (2), l'appareil en service depuis quelques mois nous a permis d'enregistrer des spectres s'étendant jusqu'à 1 400 Å environ.

(1) Ce réseau concentre la lumière aux environs de 1 700 Å dans le 1er ordre.

(2) Cette fluorine provient de la Société de Recherches et d'Exploitation minière (Pau).

Manuscrit reçu le 7 août 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Romand (J.), *Ann. de Phys.*, 1949, **4**, 529.
[2] Robin-Salomond (Mme S.), *Rev. Opt.*, 1954, **33**, 193 et 377.
[3] Johannin-Gilles (Mme A.), *Jl de Recherches du C. N. R. S.*, 1955, **6**, 205.
[4] Sawyer (R. A.), *Experimental Spectroscopy*, New-York, 1951, 174.

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 4e trim. 1956. — Imp. Taffin-Lefort, à Lille (France).